

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-228826

(43)Date of publication of application : 29.08.1995

(51)Int.Cl.

C09D163/00  
C09D163/00  
C08F220/28  
C08G 59/32  
C08G 59/40  
C09D133/00

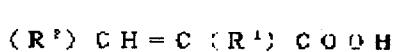
(21)Application number : 06-021655

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 18.02.1994

(72)Inventor : HOTTA KAZUHIKO  
KATO TAKESHI  
TAKEUCHI HIROSHI  
IWAMOTO AKIO  
IWASE KUNIO  
FUJIE SHINOBU

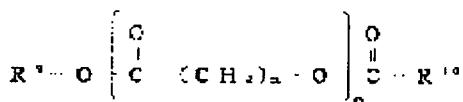
## (54) ACRYLIC COPOLYMER AND THERMOSETTING COATING COMPOSITION PRODUCED BY USING THE COPOLYMER



## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thermosetting coating composition containing I a specific acrylic copolymer having carboxyl group and an acrylic copolymer having epoxy group, exhibiting excellent storage stability and low-temperature curability and giving a coating film having good coating film performance such as scratch resistance.

II CONSTITUTION: This thermosetting coating composition having excellent storage stability and low-temperature curability, giving a coating film having excellent coating film performance such as scratch resistance and useful e.g. for the top clear coating of automobile, etc., can be produced by compounding (A) an acrylic copolymer composed of (i) 0.5-30wt.% of a carboxyl-containing



III monomer of formula I (R1 is H, methyl or carboxyl; R2 is H, carboxyl or a carboxylic acid ester group), (ii) 0.5-50wt.% of a carboxyl-containing (meth) acrylic acid ester monomer of formula II

[R4 is H or methyl; R5 is a 1-3C alkylene or group of formula III (R9 is a 1-10C alkylene; R10 is a 2-10C alkylene, an alkenylene, an arylene, etc.); m is 4-6; (n) is 1-6] and (iii) 20-90wt.% of a comonomer with (B) an acrylic copolymer having epoxy group.

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

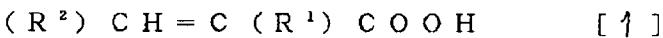
2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

**CLAIMS**

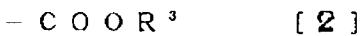
**[Claim(s)]**

**[Claim 1](a)** 0.5 to 30 % of the weight of carboxyl group containing monomers with structure shown in a general formula [1] [Formula 1]



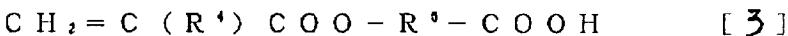
(R<sup>1</sup> expresses hydrogen, a methyl group, or a carboxymethyl group among a formula, and R<sup>2</sup> expresses the carboxyl group or carboxylate substituent shown in a hydrogen atom or a general formula [2].)

**[Formula 2]**



(R<sup>3</sup> expresses the hydrocarbon substituent of hydrogen or the carbon numbers 1-10 among a formula.)

**(b)** Carboxyl group content (meta) acrylate monomer with the structure shown in a general formula [3] 0.5 to 50 % of the weight [Formula 3]



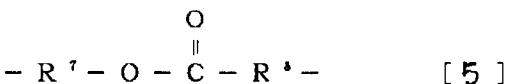
(Among a formula, R<sup>4</sup> expresses hydrogen or a methyl group and R<sup>5</sup> expresses hydrocarbon substituent replaced with hydrocarbon substituent or a hetero atom with structure shown in general formula [4] - [6].)

**[Formula 4]**



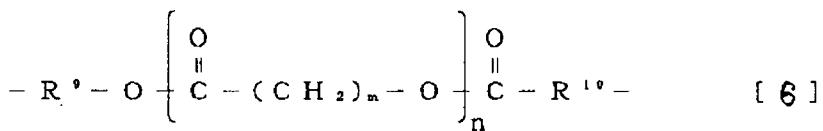
(R<sup>6</sup> expresses the straight chain shape or the branched state alkylene group of the carbon numbers 1-3 among a formula.)

**[Formula 5]**



(R<sup>7</sup> among a formula the straight chain shape or the branched state alkylene group of the carbon numbers 1-10) [ express and ] R<sup>8</sup> expresses the allylene group or cyclo alkylene group which may be replaced with the straight chain shape, the branched state alkylene group, alkenylene group or carboxyl group of the carbon numbers 2-10, or a halogen atom.

**[Formula 6]**



( $R^9$  expresses the straight chain shape or the branched state alkylene group of the carbon numbers 1-10 among a formula,  $m$  is expressed with the integer of 4-6,  $R^{10}$  expresses the substituent with same  $R^8$ , and  $n$  is expressed with the integer of 1-6.)

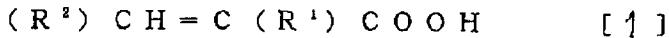
The thermosetting coating composition containing an acrylic copolymer (B) characterized by comprising the following.

(c) The above (a), vinyl system monomers other than (b). Acrylic copolymer (A) which comprises 20 to 90 % of the weight

Epoxy group.

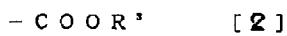
[Claim 2] The thermosetting coating composition containing an acrylic copolymer (C) which has a hydroxyl group according to claim 1.

[Claim 3](a) A carboxyl group containing monomer with structure shown in a general formula [1] 0.5 to 30 % of the weight [Formula 7]



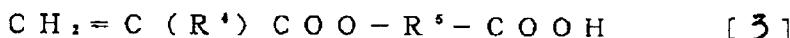
( $R^1$  expresses hydrogen, a methyl group, or a carboxymethyl group among a formula, and  $R^2$  expresses the carboxyl group or carboxylate substituent shown in a hydrogen atom or a general formula [2].)

[Formula 8]



( $R^3$  expresses the hydrocarbon substituent of hydrogen or the carbon numbers 1-10 among a formula.)

(b) Carboxyl group content (meta) acrylate monomer with the structure shown in a general formula [3] 0.5 to 50 % of the weight [Formula 9]



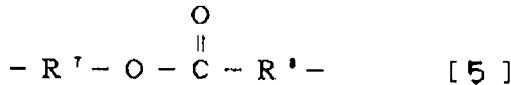
(Among a formula,  $R^4$  expresses hydrogen or a methyl group and  $R^5$  expresses the hydrocarbon substituent replaced with hydrocarbon substituent or a hetero atom with the structure shown in general formula [4] - [6].)

[Formula 10]



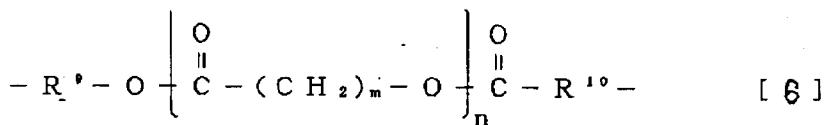
( $R^6$  expresses the straight chain shape or the branched state alkylene group of the carbon numbers 1-3 among a formula.)

[Formula 11]



( $R^7$  among a formula the straight chain shape or the branched state alkylene group of the carbon numbers 1-10) [ express and ]  $R^8$  expresses the allylene group or cyclo alkylene group which may be replaced with the straight chain shape, the branched state alkylene group, alkenylene group or carboxyl group of the carbon numbers 2-10, or a halogen atom.

[Formula 12]



( $R^9$  expresses the straight chain shape or the branched state alkylene group of the carbon numbers 1-10 among a formula,  $m$  is expressed with the integer of 4-6,  $R^{10}$  expresses the substituent with same  $R^8$ , and  $n$  is expressed with the integer of 1-6.)

(c) The above (a), vinyl system monomers other than (b) Acrylic copolymer which consists of 20 to 90 % of the weight, and is characterized by acid value being 30 - 200 mgKOH/g.

## DETAILED DESCRIPTION

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the thermosetting coating composition especially useful in paints for top clear coats, such as a car, in which advanced beauty and coat performance are demanded.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since it has the performance excellent in weatherability and beauty as paints for top clear coats, such as a car, many acrylic melamine system resin is used. However, acrylic melamine system resin has low acid resistance, in order to use melamine resin as a hardening agent, and when this is applied to a paint, rain Jimi occurs in a coat by acid rain, and it has the fault that appearance falls.

[0003] In order to solve this problem, the new curing system replaced with melamine is searched for, and examination using the crosslinking reaction of an acid radical and an epoxy group of the curing system is performed briskly. For example, the high solid content hardenability constituent which contains the cross linking agent and curing catalyst which consist of low-molecular-weight polyepoxide, a low-molecular-weight hydroxyl content polyfunctional substance, and an acid anhydride as a constituent for paints excellent in an adhesive property, gloss, and image clarity is proposed by JP,63-84674,A. The thermosetting solvent type coating composition which changes from the acrylic copolymer which has an acid radical, and the acrylic copolymer which has an epoxy group to JP,1-139653,A as a constituent for paints excellent in acid resistance, solvent resistance, a water resisting property, and paint film appearance is proposed.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, when the cross linking agent which consists of acid anhydrides is used as indicated by JP,63-84674,A, since the reactivity between composition components becomes high, storage stability is bad and it has the problem that it is difficult to liquefy the whole composition component one time, and workability is bad. In a thermosetting solvent type coating composition which is indicated by JP,1-139653,A. Since it is inferior to cold cure nature, when it prints at a comparatively low temperature by which it is adopted with the baking line of a car and in which it deals, it has a fault which becomes insufficient [ coat performances, such as crack resistance under cold energy environment acid resistance, and solvent resistance, ].

[0005] In order to solve these problems to JP,2-45577,A, JP,3-287650,A, or JP,4-363374,A. The

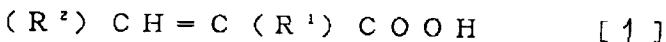
thermosetting composition containing the copolymer, hydroxy compound, and epoxy compound in which the acid anhydride group as an acid radical was half-ester-ized, The thermosetting composition containing the compound which has the copolymer, epoxy group, and hydroxyl group which half-ester-ized the acid anhydride group as an acid radical is proposed. However, these thermosetting compositions have the problem that the abrasion-proof nature of a coat is insufficient. The purpose of this invention is excellent in storage stability and cold cure nature, and provides further the coat performance represented by solvent resistance, acid resistance, abrasion-proof nature, weatherability, and beauty, especially the thermosetting coating composition excellent in abrasion-proof nature.

[0006]

[Means for Solving the Problem] This invention persons result in this invention, as a result of carrying out thermosetting coating composition \*\*\*\*\* examination in view of a problem of the above-mentioned conventional technology. Namely, 0.5 to 30 % of the weight of carboxyl group containing monomers (a) with structure which shows a thermosetting coating composition of this invention in a general formula [1], 0.5 to 50 % of the weight of carboxyl group content (meta) acrylate monomers (b) and the above (a) with structure shown in a general formula [3], (b) Contain an acrylic copolymer (A) which comprises 20 to 90 % of the weight of vinyl system monomers (c) of an except, and an acrylic copolymer (B) which has an epoxy group.

[0007]

[Formula 13]



[0008](R<sup>1</sup> expresses hydrogen, a methyl group, or a carboxymethyl group among a formula, and R<sup>2</sup> expresses the carboxyl group or carboxylate substituent shown in a hydrogen atom or a general formula [2].)

[0009]

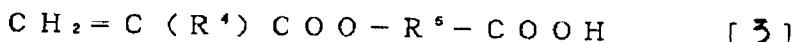
[Formula 14]



[0010](R<sup>3</sup> expresses the hydrocarbon substituent of hydrogen or the carbon numbers 1-10 among a formula.)

[0011]

[Formula 15]



[0012](Among a formula, R<sup>4</sup> expresses hydrogen or a methyl group and R<sup>5</sup> expresses the hydrocarbon substituent replaced with hydrocarbon substituent or a hetero atom with the structure shown in general formula [4] - [6].)

[0013]

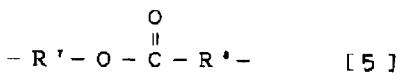
[Formula 16]



[0014](R<sup>6</sup> expresses the straight chain shape or the branched state alkylene group of the carbon numbers 1-3 among a formula.)

[0015]

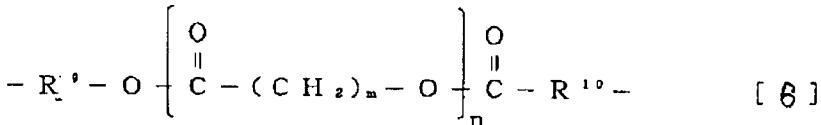
[Formula 17]



[0016] (R<sup>7</sup> among a formula the straight chain shape or the branched state alkylene group of the carbon numbers 1-10) [ express and ] R<sup>8</sup> expresses the allylene group or cyclo alkylene group which may be replaced with the straight chain shape, the branched state alkylene group, alkenylene group or carboxyl group of the carbon numbers 2-10, or a halogen atom.

[0017]

[Formula 18]



[0018] (R<sup>9</sup> expresses the straight chain shape or the branched state alkylene group of the carbon numbers 1-10 among a formula, m is expressed with the integer of 4-6, R<sup>10</sup> expresses the substituent with same R<sup>8</sup>, and n is expressed with the integer of 1-6.)

The acrylic copolymer (A) used for the heat-curing coating composition of this invention, It is what is produced by polymerizing the polymerization nature monomeric mixture containing the monomer which has a specific carboxyl group, The abrasion-proof nature of a coat can be raised by using a carboxyl group content (meta) acrylate monomer (b) with the structure shown by a general formula [3], and making a long chain carboxyl group exist in an acrylic copolymer (A).

[0019] As a carboxyl group containing monomer (a) used for an acrylic copolymer (A) of this invention, Have the structure shown in the aforementioned general formula [1], and For example, methacrylic acid, Acrylic acid, crotonic acid, vinylbenzoic acid, boletic acid, itaconic acid, Monobasic acid, such as maleic acid and citraconic acid, or dibasic acid monomers, maleic acid monomethyl, Maleic acid monoethyl, maleic acid monobutyl, maleic acid monoctyl, Itaconic acid monomethyl, itaconic acid monoethyl, itaconic acid monobutyl, The monoester of dibasic acid or an acid anhydride monomer which are represented by itaconic acid monoctyl, itaconic acid mono- 2-ethylhexyl, fumaric acid monomethyl, fumaric acid monoethyl, fumaric acid monobutyl, fumaric acid monoctyl, citraconic acid monoethyl, etc. is mentioned.

[0020] these carboxyl group containing monomers (a) are independent if needed -- it is -- it is 2 to 20% of the weight of a range that it is a range which can use together and use two or more sorts, and becomes 0.5 to 30% of the weight of an acrylic copolymer (A) as the amount used desirable still more preferably. This is because it is in a tendency for the storage stability of a paint to fall when the solvent resistance of a coat tends to fall and 30 % of the weight is exceeded in less than 0.5 % of the weight.

[0021] In this invention, as a carboxyl group containing monomer (a), with the above-mentioned monobasic acid or dibasic acid monomers. By using together the monoester of dibasic acid or an acid anhydride monomer, balance of the storage stability of a thermosetting coating composition, cold cure nature, and coat performance can be raised more. In this case, it is desirable still more preferred that it is about 0.5 to 15 % of the weight, and the amount of the monoester used of dibasic acid or an acid anhydride monomer is 1 to 10% of the weight of a range. This is because it is in a tendency for the storage stability of a thermosetting coating composition to fall when tend not to acquire effect with these monoester sufficient at

less than 0.5 % of the weight and 15 % of the weight is exceeded.

[0022]As a carboxyl group content (meta) acrylate monomer (b) used for an acrylic copolymer (A) of this invention, Have the structure shown in the aforementioned general formula [3], and For example, beta-carboxyethyl (meta) acrylate, beta-carboxypropyl (meta) acrylate, beta-(meta) acryloxyethyl acid succinate, beta-(meta) acryloxyethyl acid malate, beta-(meta) acryloxyethyl acid phthalate, beta-(meta) acryloxyethyl acid hexahydro phthalate, beta-(meta) acryloxyethyl ASHIDOMECHIRU hexahydro phthalate, gamma-(meta) acryloxypropyl acid succinate, Terminal hydroxyl groups of a ring-opening-addition thing of epsilon-caprolactone to 2-hydroxyethyl (meta) acrylate or gamma-butyrolactone is esterified by a succinic anhydride. A ring-opening-addition thing of epsilon-caprolactone to succinic acid monoester and 2-hydroxyethyl (meta) acrylate which introduced a carboxyl group into an end, or gamma-butyrolactone. Terminal hydroxyl groups of for example, (a product plaque cell [ made from Die Cell Chemicals ] F monomer and a tone M monomer by UCC) Phthalic anhydride, Long chain carboxyl group containing monomers, such as a half ester resultant etc. of caprolactone denaturation hydroxyl group content (meta) acrylic ester esterified by anhydrous hexahydrophthalic acid, such as phthalic acid monoester and anhydrous hexahydrophthalic acid monoester, and an acid anhydride, are mentioned.

[0023]These carboxyl group content (meta) acrylate monomer (b), it is independent if needed -- it is -- it is 5 to 40% of the weight of a range that it is a range which can use together and use two or more sorts, and becomes 0.5 to 50% of the weight of an acrylic copolymer (A) as the amount used desirable still more preferably. This is because it is in a tendency for solvent resistance and finery of a coat to fall when the abrasion-proof nature of a coat and shock resistance tend to fall and 50 % of the weight is exceeded in less than 0.5 % of the weight.

[0024]As vinyl system monomers other than the above (a) and (b) used for an acrylic copolymer (A) of this invention, For example, methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, n-propyl (meta) acrylate, n-butyl (meta) acrylate, i-butyl (meta) acrylate, t-butyl (meta) acrylate, Sec-butyl (meta) acrylate, n-pentyl (meta) acrylate, Lauryl (meta) acrylate, tridecyl (meta) acrylate, The acrylic ester which has hydrocarbon substituents, such as 2-HECHIRU hexyl (meta) acrylate (meta). Styrene derivatives, such as styrene, vinyltoluene, and alpha-methylstyrene, Ethylenic unsaturated nitrile, such as acrylonitrile and a methacrylonitrile. N-methoxymethyl acrylamide, N-ethoxymethyl acrylamide, N-alkoxy substituted amide, such as N-butoxy methylacrylamide. Ethylenic unsaturation basicity monomers, such as dimethylaminoethyl (meta) acrylate and diethylaminoethyl (meta) acrylate, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 3-hydroxypropyl (meta) acrylate, 2-hydroxybutyl (meta) acrylate, The acrylic ester which has hydroxyalkyl groups, such as 4-hydroxybutyl (meta) acrylate and 6-hydroxyhexyl (meta) acrylate (meta). A gamma-butyrolactone ring-opening-addition thing to 2-hydroxyethyl methacrylate, epsilon-caprolactone ring-opening-addition thing to 2-hydroxyethyl acrylate, A ring-opening-addition thing of ethylene oxide to methacrylic acid, a ring-opening-addition thing of propylene oxide to methacrylic acid, The acrylic ester which has a hydroxyl group at the ends, such as a dimer of 2-hydroxyethyl (meta) acrylate or 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, and a trimer (meta). Other hydroxyl group content vinyl system monomers, such as 4-hydroxybutyl vinyl ether and p-hydroxystyrene. Epoxy group content monomers, such as glycidyl (meta) acrylate, methyl glycidyl (meta) acrylate, 3,4-epoxycyclohexyl (meta) acrylate, and allyl glycidyl ether, are mentioned. these are independent if needed -- it is -- two or more sorts can be used together and used.

[0025]In this invention, use hydroxyl group content monomers and/or epoxy group content monomers as other polymerization nature monomers, and to an acrylic copolymer (A) with a carboxyl group. While becoming possible to improve the reactivity of a coating composition more and raising cold cure nature more, without spoiling storage stability by making a hydroxyl group and/or an epoxy group contain, solvent resistance and hardness of a coat can be raised more.

[0026]In this invention, it is preferred as an acrylic copolymer (A) that acid value (mg of a potassium hydrate taken to neutralize the acrylic copolymer 1g number) is 30 – 200 mgKOH/g, and weight average molecular weight is 5000–50000. If acid value of an acrylic copolymer (A) is less than 30 mgKOH/g, this, Since hardenability runs short, when it is in hardness of a coat, and a tendency for solvent resistance to fall and 200 mgKOH/g is exceeded, it is because it is in a tendency for viscosity of a copolymer to rise remarkably and for gloss of a coat, a water resisting property, and weatherability to fall further, and is the range of 50 – 150 mgKOH/g more preferably. If weight average molecular weight of an acrylic copolymer (A) is less than 5000, When it is in a tendency for the water resisting property of a coat and weatherability to fall and 50000 is exceeded, it is because it is in a tendency for stability to fall by viscosity of resin rising remarkably and viscosity of resin becoming high, and is the range of 7000–30000 more preferably.

[0027]In making an acrylic copolymer (A) contain a hydroxyl group and an epoxy group, It is preferred for a hydroxyl equivalent (the number of grams of resin containing a hydroxyl group of the 1 gram equivalent) of an acrylic copolymer (A) to be 300 or more g/eq, and to make it a weight per epoxy equivalent (the number of grams of resin containing an epoxy group which is the 1 gram equivalent) be 1000 or more g/eq. When a hydroxyl equivalent of an acrylic copolymer (A) will be less than 300 g/eq, this is because it is in a tendency for viscosity of a coating composition to rise remarkably and for gloss of a coat, a water resisting property, and weatherability to fall, and is the range of 500 – 3000 g/eq more preferably. It is because a weight per epoxy equivalent is in a tendency a coating composition thickens or it becomes easy to gel in less than 1000 g/eq.

[0028]An acrylic copolymer (B) used for a heat-curing coating composition of this invention carries out copolymerization of the monomer which has an epoxy group by a specific ratio, and is obtained. As an epoxy group content monomer used for an acrylic copolymer (B) of this invention, For example, glycidyl (meta) acrylate, methyl glycidyl (meta) acrylate, 3, 4-epoxycyclohexylmethyl (meta-) acrylate, allyl glycidyl ether, etc. are mentioned, and these are independent if needed — it is — two or more sorts can be used together and used. It is preferred that it is the range that a weight per epoxy equivalent of an acrylic copolymer (B) serves as 200 – 1500 g/eq, for example, it is desirable still more preferred that it is 15 to 60 % of the weight, and the amount of these epoxy group content monomer used is 20 to 55% of the weight of a range.

[0029]As a polymerization nature monomer of others which are used for an acrylic copolymer (B) of this invention, For example, methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, n-propyl (meta) acrylate, n-butyl (meta) acrylate, i-butyl (meta) acrylate, t-butyl (meta) acrylate, Sec-butyl (meta) acrylate, n-pentyl (meta) acrylate, Lauryl (meta) acrylate, tridecyl (meta) acrylate, The acrylic ester which has hydrocarbon substituents, such as 2-ethylhexyl (meta) acrylate (meta). Styrene derivatives, such as styrene, vinyltoluene, and alpha-methylstyrene, Ethylenic unsaturated nitrile, such as acrylonitrile and a methacrylonitrile. N-methoxymethyl acrylamide, N-ethoxymethyl acrylamide, N-alkoxy substituted amide, such as N-butoxy methylacrylamide. Ethylenic unsaturation basicity monomers, such as dimethylaminoethyl

(meta) acrylate and diethylaminoethyl (meta) acrylate, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 3-hydroxypropyl (meta) acrylate, 2-hydroxybutyl (meta) acrylate, The acrylic ester which has hydroxyalkyl groups, such as 4-hydroxybutyl (meta) acrylate and 6-hydroxyhexyl (meta) acrylate (meta). A gamma-butyrolactone ring-opening-addition thing to 2-hydroxyethyl methacrylate, epsilon-caprolactone ring-opening-addition thing to 2-hydroxyethyl acrylate, A ring-opening-addition thing of ethylene oxide to methacrylic acid, a ring-opening-addition thing of propylene oxide to methacrylic acid, The acrylic ester which has a hydroxyl group at the ends, such as a dimer of 2-hydroxyethyl (meta) acrylate or 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, and a trimer (meta). Other hydroxyl group content vinyl system monomers, such as 4-hydroxybutyl vinyl ether and p-hydroxystyrene. Methacrylic acid, acrylic acid, crotonic acid, vinylbenzoic acid, boletic acid, Itaconic acid, maleic acid, citraconic acid, maleic acid monomethyl, maleic acid monoethyl, maleic acid monobutyl, maleic acid monoctyl, itaconic acid monomethyl, itaconic acid monoethyl, itaconic acid monobutyl, itaconic acid monoctyl, Itaconic acid mono- 2-ethylhexyl, fumaric acid monomethyl, fumaric acid monoethyl, Fumaric acid monobutyl, fumaric acid monoctyl, citraconic acid monoethyl, beta-carboxyethyl (meta) acrylate, beta-carboxypropyl (meta) acrylate, beta-(meta) acryloxyethyl acid succinate, beta-(meta) acryloxyethyl acid malate, beta-(meta) acryloxyethyl acid phthalate, beta-(meta) acryloxyethyl acid hexahydro phthalate, beta-(meta) acryloxyethyl ASHIDOMECHIRU hexahydro phthalate, gamma-(meta) acryloxypropyl acid succinate, Terminal hydroxyl groups of a ring-opening-addition thing of epsilon-caprolactone to 2-hydroxyethyl (meta) acrylate or gamma-butyrolactone is esterified by a succinic anhydride. A ring-opening-addition thing of epsilon-caprolactone to succinic acid monoester and 2-hydroxyethyl (meta) acrylate which introduced a carboxyl group into an end, or gamma-butyrolactone. Terminal hydroxyl groups of for example, (a product plaque cell [ made from Die Cell Chemicals ] F monomer and a tone M monomer by UCC) Phthalic anhydride, A half ester resultant etc. of caprolactone denaturation hydroxyl group content (meta) acrylic ester esterified by anhydrous hexahydrophthalic acid, such as phthalic acid monoester and anhydrous hexahydrophthalic acid monoester, and an acid anhydride are mentioned. these are independent if needed -- it is -- two or more sorts can be used together and used.

[0030]By using hydroxyl group content monomers or carboxyl group containing monomers as other polymerization nature monomers, and making an acrylic copolymer (B) contain a hydroxyl group or a carboxyl group with an epoxy group in this invention, While becoming possible to improve the reactivity of a coating composition and raising cold cure nature more, without spoiling preservation stability, solvent resistance and hardness of a coat can be raised more. This effect can be heightened more by using hydroxyl group content monomers and carboxyl group containing monomers, and making an acrylic copolymer (B) contain an epoxy group, a hydroxyl group, and a carboxyl group.

[0031]In this invention, it is preferred as an acrylic copolymer (B) that the weight per epoxy equivalent is 200 – 1500g / eq, and weight average molecular weight is 1000–20000. Since this runs short of hardenability if a weight per epoxy equivalent of an acrylic copolymer (B) exceeds 1500g / eq, hardness of a coat, It is because it is in a tendency for solvent resistance to fall, and it is in a tendency a coating composition thickens or it becomes easy to gel when it becomes less than 200 g/eq, and is the range of 250 – 950 g/eq more preferably. If weight average molecular weight of an acrylic copolymer (B) is less than 1000, When it is in a tendency for the water resisting property of a coat and weatherability to fall and 20000 is exceeded, it

is because it is in a tendency for conversion with an acrylic copolymer (A) to fall, and is the range of 3000–10000 more preferably.

[0032]When making an acrylic copolymer (B) contain a hydroxyl group and a carboxyl group, the range of 300 – 6000 g/eq is desirable still more preferred, and a hydroxyl equivalent of an acrylic copolymer (B) is the range of 800 – 6000g / eq. This is because it is in a tendency for non sand recoatability to fall when a water resisting property falls that a hydroxyl equivalent is less than 300 g/eq and 6000 g/eq is exceeded. As for acid value of an acrylic copolymer (B), 50 or less mgKOH/g is preferred. This is because it is in a tendency a coating composition thickens or it becomes easy to gel, when acid value exceeds 50 mgKOH/g.

[0033]As for an acrylic copolymer (A) in a thermosetting coating composition of this invention, and a weight ratio of (B), it is preferred that it is the range of  $1 / 3 \leq (A)/(B) \leq 10/3$ . This is because it is in a tendency for storage stability and the water resisting property of a coat to fall that an acrylic copolymer (A) and a weight ratio of (B) are less than 1/3, and it is in a tendency for solvent resistance and hardness of a coat to fall when 10/3 is exceeded, and ranges of it are  $1 / 2 \leq (A)/(B) \leq 4/2$  more preferably. As for a mole ratio of a carboxyl group of a thermosetting coating composition of this invention, and an epoxy group, it is preferred that it is the range of  $1 / 0.5 \leq \text{carboxyl group} / \text{epoxy group} \leq 1/2$ . Except this range, it is in a tendency for the water resisting property of a coat, weatherability, etc. to fall, by an unreacted functional group, and is not desirable. It is the range of  $1 / 1.8 \leq \text{carboxyl group} / \text{epoxy group} \leq 1/0.7$  more preferably.

[0034]To a thermosetting coating composition of this invention, in order to raise xanthochroism-proof and non sand recoatability further, an acrylic copolymer (C) which has a hydroxyl group can be added in 0.5 to 30% of the weight of the range to an acrylic copolymer (A) and the total quantity of (B). If an addition of an acrylic copolymer (C) is less than 0.5 % of the weight to an acrylic copolymer (A) and the total quantity of (B), this, the improvement effect of the xanthochroism-proof of a coat or non sand recoatability is not enough, and it is because it is in hardness of a coat, and a tendency for solvent resistance to fall when 30 % of the weight is exceeded, and is 5 to 20% of the weight of a range more preferably.

[0035]As a hydroxyl group content monomer which is obtained by polymerizing a polymerization nature monomeric mixture containing a hydroxyl group content monomer, and is used, an acrylic copolymer (C) of this invention, For example, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 3-hydroxypropyl (meta) acrylate, 2-hydroxybutyl (meta) acrylate, The acrylic ester which has hydroxyalkyl groups, such as 4-hydroxybutyl (meta) acrylate and 6-hydroxyhexyl (meta) acrylate (meta). A gamma-butyrolactone ring-opening-addition thing to 2-hydroxyethyl methacrylate, epsilon-caprolactone ring-opening-addition thing to 2-hydroxyethyl acrylate, A ring-opening-addition thing of ethylene oxide to methacrylic acid, a ring-opening-addition thing of propylene oxide to methacrylic acid, The acrylic ester which has a hydroxyl group at the ends, such as a dimer of 2-hydroxyethyl (meta) acrylate or 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, and a trimer (meta). They are mentioned by other hydroxyl group content vinyl system monomers, such as 4-hydroxybutyl vinyl ether and p-hydroxystyrene, and these, it is independent if needed -- it is -- two or more sorts can be used together and used. It is preferred that it is the range that a hydroxyl equivalent of an acrylic copolymer (C) serves as 400 – 1500 g/eq, as amount of these hydroxyl group content monomer used, for example, it is desirable still more preferred that it is 10 to 40 % of the weight, and it is 15 to 25% of the weight of a range. This is because it is in a tendency for the

water resisting property of a coat to fall when a hydroxyl equivalent of an acrylic copolymer (C) exceeds 1500 g/eq, and it is in a tendency for non sand recoatability and solvent resistance of a coat to fall when it becomes less than 400 g/eq.

[0036]As a polymerization nature monomer of others which are used for an acrylic copolymer (C) of this invention, For example, methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, n-propyl (meta) acrylate, n-butyl (meta) acrylate, i-butyl (meta) acrylate, t-butyl (meta) acrylate, Sec-butyl (meta) acrylate, n-pentyl (meta) acrylate, Lauryl (meta) acrylate, tridecyl (meta) acrylate, The acrylic ester which has hydrocarbon substituents, such as 2-ethylhexyl (meta) acrylate (meta). Styrene derivatives, such as styrene, vinyltoluene, and alpha-methylstyrene, Ethylenic unsaturated nitrile, such as acrylonitrile and a methacrylonitrile, N-methoxymethyl acrylamide, N-ethoxymethyl acrylamide, N-alkoxy substituted amide, such as N-butoxy methylacrylamide. Ethylenic unsaturation basicity monomers, such as dimethylaminoethyl (meta) acrylate and diethylaminoethyl (meta) acrylate, methacrylic acid, acrylic acid, crotonic acid, vinylbenzoic acid, boletic acid, itaconic acid, maleic acid, citraconic acid, Maleic acid monomethyl, maleic acid monoethyl, maleic acid monobutyl, Maleic acid monoctyl, itaconic acid monomethyl, itaconic acid monoethyl, Itaconic acid monobutyl, itaconic acid monoctyl, itaconic acid mono- 2-ethylhexyl, Fumaric acid monomethyl, fumaric acid monoethyl, fumaric acid monobutyl, fumaric acid monoctyl, Citraconic acid monoethyl, beta-carboxyethyl (meta) acrylate, beta-carboxypropyl methacrylate, beta-(meta) acryloxyethyl acid succinate, beta-(meta) acryloxyethyl acid malate, beta-(meta) acryloxyethyl acid phthalate, beta-(meta) acryloxyethyl acid hexahydro phthalate, beta-(meta) acryloxyethyl ASHIDOMECHIRU hexahydro phthalate, gamma-(meta) acryloxypropyl acid succinate, Terminal hydroxyl groups of a ring-opening-addition thing of epsilon-caprolactone to 2-hydroxyethyl (meta) acrylate or gamma-butyrolactone is esterified by a succinic anhydride. A ring-opening-addition thing of epsilon-caprolactone to succinic acid monoester and 2-hydroxyethyl (meta) acrylate which introduced a carboxyl group into an end, or gamma-butyrolactone. Terminal hydroxyl groups of for example, (a product plaque cell [ made from Die Cell Chemicals ] F monomer and a tone M monomer by UCC) Phthalic anhydride, Phthalic acid monoester esterified by anhydrous hexahydrophthalic acid, A half ester resultant of caprolactone denaturation hydroxyl group content (meta) acrylic ester, such as anhydrous hexahydrophthalic acid monoester, and an acid anhydride, Epoxy group content monomers, such as glycidyl (meta) acrylate, methyl glycidyl (meta) acrylate, 3,4-epoxycyclohexylmethyl (meta) acrylate, and allyl glycidyl ether, are mentioned. these are independent if needed -- it is -- two or more sorts can be used together and used.

[0037]Although the acrylic copolymer (A), (B), and (C) of this invention can be manufactured by the known polymerizing methods, such as a solution polymerization method, a mass polymerization method, and an emulsion polymerization method, manufacturing by a solution polymerization method is preferred. In manufacturing the above-mentioned acrylic copolymer by a solution polymerization method, it carries out copolymerization of the mixture of a monomer under existence of an organic solvent and a polymerization initiator. As an organic solvent, general things, such as isopropanol, n-butanol, toluene, and xylene, can be chosen. It can choose from polymerization initiators usually used, such as azobisisobutyronitrile, benzoyl peroxide, and cumene hydroperoxide, as a polymerization initiator. Chain transfer agents, such as 2-mercaptoethanol and n-octyl mercaptan, can be used if needed.

[0038]When manufacturing an acrylic copolymer by a solution polymerization method, in order to control a molecular weight, generally, a range of polymerizing in 80–160 \*\* is 100–140 \*\* desirable still more preferably. As an acrylic copolymer, in containing a carboxyl group and an epoxy group, If copolymerization of a monomer which has a carboxyl group, and the monomer which has an epoxy group tends to be carried out simultaneously, Since viscosity rises remarkably during a polymerization by the reaction of a carboxyl group and an epoxy group or it becomes easy to cause gelling, content of a carboxyl group in a copolymer and an epoxy group is extremely restricted to a small quantity. Therefore, in making an acrylic copolymer (A) of this invention contain an epoxy group. First, it is preferred to use the 2 step-polymerization method for lowering polymerization temperature to 75 \*\* or less, and polymerizing a monomer which carries out copolymerization of the monomer (a monomer which has a hydroxyl group if needed is also included) which has a monomer which has a carboxyl group at temperature of not less than 100 \*\*, continues and has an epoxy group. Similarly, in making an acrylic copolymer (B) contain a carboxyl group, First, it is preferred to use the 2 step-polymerization method for lowering polymerization temperature to 75 \*\* or less, and polymerizing a monomer which carries out copolymerization of the monomer (a monomer which has a hydroxyl group if needed is also included) which has an epoxy group at temperature of not less than 100 \*\*, continues and has a carboxyl group.

[0039]In a thermosetting coating composition of this invention, melamine system resin and block isocyanate system resin may be added as an auxiliary hardening agent if needed. It can add in proper quantity to such an extent that storage stability or coat performance of a coating composition are not spoiled, but as for these, as an addition, 20 or less % of the weight is preferred to an acrylic copolymer (A) and the total quantity of (B). This is because it is in a tendency for the acid resistance of a coat to fall or for a coat to turn yellow easily when an addition of an auxiliary hardening agent exceeds 20 % of the weight. As auxiliary hardening agents other than the above, glycidyl ether, glycidyl ester, The epoxy compounds and alkyl diol like an alicyclic epoxy compound, alkyl polyol, acrylic polyol, polyester polyol, polyurethane polyol, and hydroxy compounds can be mentioned. These auxiliary hardening agent may mix two or more kinds, and may be used.

[0040]A thermosetting coating composition of this invention can be made to contain a catalyst for promotion of hardening. As a curing catalyst, it may be used for an esterification reaction of an acid radical and an ester group, and quarternary ammonium salt, phosphonium salt, etc. are [ publicly known ] preferred. Specifically Benzyl trimethylammonium chloride, a benzyl trimethylammonium star's picture, Tetrabutyl ammoniumchloride, a tetrabutylammonium star's picture, tetrabutylammonium hydroxide, benzyltriphenylphosphonium chloride, a benzyltriphenylphosphonium star's picture, etc. can be mentioned.

[0041]Since stability is raised, an acidic compound represented by a sulfonic acid system and phosphoric acid system can be added if needed. Specifically, Para toluenesulfonic acid, dodecylbenzenesulfonic acid, dinonylnaphthalene sulfonic acid and these amine block ghosts, monoalkyl phosphoric acid, dialkyl phosphoric acid, monoalkyl phosphorous acid, etc. are mentioned. To a thermosetting coating composition of this invention, organic Benton, polyamide, Additive agents represented by rheology modifiers and silicone, such as micro gel and fibrin system resin, such as a surface control agent, an ultraviolet ray absorbent, light stabilizer, an antioxidant, and a lappet stop agent, can be suitably blended using a publicly known means if needed.

[0042]When using a thermosetting coating composition of this invention as a paint for clear coats for auto painting, a thermosetting coating composition of this invention can also be used as a base coat layer which touches a clear coated layer, but publicly known hardening resin can also be used suitably if needed. A hardening agent which becomes these thermosetting resin from a diluent and amino resin which consist of a volatile organic solvent, a polyisocyanate compound, etc., Luminosity agents, such as aluminium paste, mica, and piece of Lynn-like iron oxide, titanium oxide, Additive agents, such as addition resin, such as inorganic pigments, such as carbon black and Quinacridone, and an organic color, polyester resin, an epoxy resin, and cellulosic resin, and also a surface control agent, an ultraviolet ray absorbent, and an antioxidant, can be suitably blended using a publicly known means if needed.

[0043]

[Example]Hereafter, an example is given and this invention is explained concretely. All of the part in an example and % are a weight reference.

Definition viscosity of the physical properties of a copolymer : Value measured with the Gardner Holt bubble tube viscometer (25 \*\*)

Nonvolatile matter : 1 g of resin is sampled on an aluminum pan, Ratio hydroxyl equivalent of the nonvolatile matter at the time of making it dry at 150 \*\* for 1 hour : The number acid value of grams of resin containing the hydroxyl group of the 1 gram equivalent : Although the acrylic copolymer 1g is neutralized. The number weight per epoxy equivalent of mg of the potassium hydrate to require : Several-fold gram weight average molecular weight of resin containing the epoxy group of the 1 gram equivalent: Measure with gel par MYUESHON chromatography.

[0044]Definition coating viscosity of the physical properties of a paint : The number of seconds until all the paints in No.4 Ford cup carry out a fall outflow (20 \*\*)

Definition viewing appearance of coat performance : It is judgment gloss focusing on a feeling of gloss, or smooth nature. : It measures using digital deflection glossmeter UGV-4D by Suga Test Instruments Co., Ltd. (60degreeG).

Hardness : Mitsubishi Pencil uni-use (a coat is scratched at the angle of 45 degrees and hardness is measured)

Acid resistance Spot sulfuric acid solution :40%, and it rinses after 1-hour neglect at 50 \*\*, It is a visual judgment water resisting property about the remains of a spot. : It is visual judgment solvent resistance after immersion and about appearance for ten days to 40 \*\* warm water. : Methyl ethyl ketone is dipped in gauze, Weatherability which judged the appearance after doing 50 round-trip rubbing test visually : With the Suga Test Instruments sunshine weatherometer, 1000 time estimation after, It is abrasion-proof [ visual judgment ] nature about the appearance of film immersed in 50 \*\* warm water for 24 hours. : The fastness-to-rubbing testing machine made from Daiei Science Precision equipment is used, applying gauze to the part which contacts the painted surface, and doing 10 round-trip rubbing test by 1 kg of load -- a scar -- viewing -- judgment storage stability : O: which shows the state of the paint after 72-hour neglect at 30 \*\* -- unusual -- carrying out -- O:some viscosity -- a rise -- practically with no problem -- \*\*:thickening -- it is problematic practically and x:gelling and use are impossible.

[0045]The cationic electrodeposition paint for cars was painted to the steel plate (30\*90 cm) by which non sand recoatability zinc phosphate processing was carried out, and it printed for 30 minutes at 180 \*\*. After

painting the intermediate coat of the amino alkyd resin system and printing for 30 minutes at 160 \*\*, carry out sanding of the coat, it was made to dry, and the test piece was obtained. Two coats of base coating and a clear coat paint is first given with a wet one wet system on this test piece, It printed for 25 minutes with 160 \*\* hot air drying equipment, and two coats of the still more nearly same base coating and a clear coat paint was given with the wet one wet system in the state where sanding is not further carried out after radiational cooling, it printed for 25 minutes with 120 \*\* hot air drying equipment, and the multilayer coat for evaluation was formed. The crack was given at intervals of 1 mm for 1 cm around of this laminating paint film, the 100 squares were made, and adhesion was evaluated from the number of the squares which remained without tearing off and exfoliating in a back breath which stuck the cellophane tape on this.

O : the area which remained without the area which remained without the area which remained without exfoliating doing or more 90/100\*\*:exfoliation of doing less than [ 50/100 or more ] 90/100x:exfoliation of is less than 50/100.

[0046]The cationic electrodeposition paint for cars was painted to the steel plate (30x90 cm) by which cold energy-proof crack nature zinc phosphate processing was carried out, and it printed for 30 minutes at 180 \*\*. After painting the intermediate coat of the amino alkyd resin system and printing for 30 minutes at 160 \*\*, carry out sanding of the coat, it was made to dry, and the test piece was obtained. On this test piece, first, two coats of base coating and a clear coat paint was given with the wet one wet system, it printed for 25 minutes with 120 \*\* hot air drying equipment, and the multilayer coat for evaluation was formed. After neglecting this color card in hot air drying equipment for 30 minutes at 40 \*\*, it puts into the methanol bus containing -40 \*\* dry ice, and quenches. After neglecting it for 30 minutes all over a methanol bus, the crack in a coat was judged. the same operation 5 cycle -- \*\*\*\*\* -- \*\* (A number expresses the number of times which is a cycle which a crack does not generate on a color card.) O With [ in five cycles ] no crack. .

[0047]Standard [ of a visual judgment ] O : if the coat quality after system performance testing does not change examination before but is maintaining the outstanding coat performance, the coat quality after judgment O:system performance testing will deteriorate a little from examination before, but. If the owner of the performance in use is carried out enough, the coat quality after judgment \*\*:system performance testing will deteriorate from examination before, and if there is a problem practically, the coat quality after judgment x:system performance testing will deteriorate more remarkably than examination before, and will judge with it being unusable practically.

[0048](1) An example agitator of manufacture of the paint for base coats (M-1), a temperature controller, Ten copies of n-butanol and 90 copies of toluene are added to the container provided with the capacitor as a solvent, 40 copies of methyl methacrylate after heating at 100 \*\*, stirring, 30 copies of ethyl acrylate, 15 copies of n-butyl acrylate, 12 copies of 2-hydroxyethyl methacrylate, After being dropped having covered into the solvent the mixture of the vinyl system monomer which consists of three copies of methacrylic acid, and one copy of azobisisobutyronitrile, and a polymerization initiator for 4 hours, it polymerized at the temperature for 3 hours, and the acrylic copolymer (B-1) was compounded. The nonvolatile matter of the obtained acrylic copolymer (B-1) was 50%, and weight average molecular weight was 40000. 100 copies of this acrylic copolymer (B-1), and you van 20SE-60 (the Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. make.) Butylated melamine resin, 60% of solid content [ 25 copies of ], and 14 copies of ARUPESUTO #1700NLs (the Toyo Aluminium K.K. make, aluminium paste, 65% of solid content) were mixed, and the base-coating constituent

was obtained. this base-coating constituent -- ethyl acetate / toluene / Solvesso #150 (the Esso make.) diluting with the partially aromatic solvent which consists of aromatic hydrocarbon =40/30/30 (% of the weight), and preparing the viscosity of a base-coating constituent, as it has been 13 seconds by Ford cup #4 -- a silver-metallic system -- base coating (M-1) was obtained.

[0049](2) A synthetic agitator of an acrylic copolymer (P-1), a temperature controller, the container provided with the capacitor -- as a solvent -- 30 copies of n-butanol, and Solvesso #100 (the Esso make.) After heating at 100 \*\*, adding and stirring 70 copies of aromatic petroleum derivatives, Ten copies of methacrylic acid, ten copies of beta-methacryloxyethyl acid succinate, 30 copies of styrene, ten copies of n-butyl methacrylates, 40 copies of 2-ethylhexyl methacrylate, It was dropped having covered into the solvent the mixture of the vinyl system monomer which consists of three copies of azobisisobutyronitriles, and a polymerization initiator for 4 hours, the internal temperature of the flask was further held at 100 \*\*, the reaction was terminated in the place which fully raised the appending rate to resin, and the acrylic copolymer (P-1) was compounded. As for the Gardner viscosity, 89 mgKOH/g and the weight average molecular weight of R and acid value were [ nonvolatile matter of the obtained acrylic copolymer ] 10000 50%.

[0050](3) The vinyl system monomer shown in Table 1 by the same operation as the synthesizing method of acrylic copolymer (P-2) – (P-4) – (P-6) (P-10) a synthetic acrylic copolymer (P-1) is polymerized, respectively, Acrylic copolymer (P-2) – (P-4) and (P-6) – (P-10) were compounded. The weighted solidity of the obtained copolymer was shown in Table 1.

[0051](4) A synthetic agitator of an acrylic copolymer (P-5), a temperature controller, the container provided with the capacitor -- as a solvent -- 30 copies of n-butanol, and Solvesso #100 (the Esso make.) After heating at 100 \*\*, adding and stirring 70 copies of aromatic petroleum derivatives, Ten copies of methacrylic acid, three copies of maleic acid monomethyl, ten copies of beta-methacryloxyethyl acid hexahydro phthalate, It was dropped having covered into the solvent the mixture of the vinyl system monomer which consists of nine copies of 4-hydroxy butyl acrylate, 27.5 copies of styrene, 30.5 copies of 2-ethylhexyl methacrylate, and three copies of azobisisobutyronitriles, and a polymerization initiator for 4 hours. After that, reduce the internal temperature of a flask at 75 \*\*, and further Four copies of glycidyl methacrylate, It was dropped having covered into the solvent the mixture of the vinyl system monomer which consists of one copy of 4-hydroxy butyl acrylate, 2.5 copies of styrene, 2.5 copies of 2-ethylhexyl methacrylate, and one copy of azobis dimethylvaleronitrile, and a polymerization initiator for 2 hours. The reaction was terminated after dropping in the place which held the internal temperature of the flask at 75 \*\*, and fully raised the appending rate to resin, and the acrylic copolymer (P-5) was compounded. As for 98 mgKOH/g and a hydroxyl equivalent, the Gardner viscosity was [ nonvolatile matter of the obtained acrylic copolymer / Y and acid value / 3550 g/eq and the weight average molecular weight of 1440 g/eq and a weight per epoxy equivalent ] 14000 50%.

[0052]

[Table 1]

アクリル系共重合体 (A)		P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8	P-9	P-10
成 分 モ ノ マ リ 成 分 ヘ 重 量 部 の 他	メタクリル酸	10	5	0	0	10	6	10	18	0	5
	アクリル酸	0	0	15	10	0	0	0	0	10	0
	イタコン酸	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0
	マレイン酸モノメチル	0	0	0	0	3	5	0	0	0	0
	マレイン酸モノブチル	0	0	0	0	0	0	0	0	0	20
	イタコン酸モノ-2-エチルヘキシル	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2	0
成 分 モ ノ マ リ 成 分 ヘ 重 量 部 の 他	β-オカロキシエチルアクリレート	0	0	0	10	0	0	0	0	0	0
	β-メタクリロキシエチルアクリレート	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	β-メタクリロキシエチルアクリレート-ヘキサ ヒドロフタレート	0	0	0	0	10	15	0	0	0	0
	β-メタクリロキシエチルアクリレート-フタレート	0	15	0	0	0	0	0	0	0	0
	2-ヒドロキシエチルメタクリレート-ヘキサ ヒドロフタレートと液体コハク酸 との反応物質 <sup>1)</sup>	0	0	5	0	0	0	30	0	0	0
	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	0	0	0	8	0	13	15	0	10	0
溶 剤	4-ヒドロキシ-2-チアアクリレート	0	10	20	0	10	0	0	0	0	0
	ステレン	30	20	10	0	30	30	20	20	0	40
	メチルメタクリレート	0	0	5	10	0	0	0	0	10	0
	n-ブチルメタクリレート	10	20	30	20	0	0	0	30	20	10
	n-ブチルアクリレート	0	0	0	0	0	0	0	0	19.8	0
	グリジンルメタクリレート	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0
溶 剤	2-エチルヘキシルメタクリレート	40	0	0	12	33	31	25	0	0	0
	2-エチルヘキサノアクリレート	0	0	0	0	0	0	0	32	0	25
	トリデシルメタクリレート	0	25	15	30	0	0	0	0	40	0
	ソルベント#100	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	n-ブタノール	30	30	30	30	30	30	30	30	80	30
	不揮発分(重量%)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
共 重 合 体	ガードナー粘度(25°C)	R	V	U	Z	Y	Y	X	X	R	U
	酸価(mgKOH/g)	89	106	125	116	98	90	114	117	78	98
	水酸基当量(g/eq)	-	1440	720	1625	1440	1000	867	-	-	-
	エポキシ当量(g/eq)	-	-	-	-	3550	-	-	-	-	-
	重量平均分子量	10000	12000	8000	20000	14000	10000	12000	15000	12000	13000

[0053](6) A synthetic agitator of an acrylic copolymer (P-11), a temperature controller, the container provided with the capacitor — as a solvent — 20 copies of n-butanol, and Solvesso #100 (the Esso make.) After heating at 120 \*\*, adding and stirring 80 copies of aromatic petroleum derivatives, 40 copies of glycidyl methacrylate, 30 copies of styrene, 30 copies of 2-ethylhexyl methacrylate, It is dropped covering into a solvent the mixture of the vinyl system monomer which consists of three copies of azobisisobutyronitriles, and seven copies of t-butylisopropyl carbonate, and a polymerization initiator for 4 hours, Furthermore, the internal temperature of the flask was held at 120 \*\*, the reaction was terminated in the place which fully raised the appending rate to resin, and the acrylic copolymer (P-12) was compounded. As for the Gardner viscosity, 355 g/eq and the weight average molecular weight of C and a weight per epoxy equivalent were [ nonvolatile matter of the obtained acrylic copolymer ] 5000 50%.

[0054](7) The vinyl system monomer shown in Table 2 by the same operation as the synthesizing method of an acrylic copolymer (P-12) – (P-15) (P-18) a synthetic acrylic copolymer (P-11) was polymerized, respectively, and an acrylic copolymer (P-12) and – (P-15) (P-18) were compounded. The weighted solidity of the obtained copolymer was shown in Table 2.

[0055](8) A synthetic agitator of an acrylic copolymer (P-13), a temperature controller, the container provided with the capacitor — as a solvent — 20 copies of n-butanol, and Solvesso #100 (the Esso make.) After heating at 120 \*\*, adding and stirring 80 copies of aromatic petroleum derivatives, 30 copies of glycidyl methacrylate, nine copies of 4-hydroxy butyl acrylate, It was dropped having covered into the solvent the

mixture of the vinyl system monomer which consists of 27 copies of styrene, 24 copies of 2-ethylhexyl methacrylate, three copies of azobisisobutyronitriles, and seven copies of t-butylisopropyl carbonate, and a polymerization initiator for 4 hours. After that, reduce the internal temperature of a flask at 70 \*\*, and further Four copies of methacrylic acid, It was dropped having covered into the solvent the mixture of the vinyl system monomer which consists of two copies of 2-ethylhexyl methacrylate, three copies of styrene, one copy of 4-hydroxy butyl acrylate, and one copy of azobis dimethylvaleronitrile, and a polymerization initiator for 2 hours. The reaction was terminated after dropping in the place which held the internal temperature of the flask at 70 \*\*, and fully raised the appending rate to resin, and the acrylic copolymer (P-13) was compounded. As for 26 mgKOH/g and a hydroxyl equivalent, the Gardner viscosity was [ nonvolatile matter of the obtained acrylic copolymer / H and acid value / 473 g/eq and the weight average molecular weight of 1440 g/eq and a weight per epoxy equivalent ] 6000 50%.

[0056](9) The vinyl system monomer shown in Table 2 by the same operation as the synthesizing method of the synthetic acrylic copolymer (P-13) of an acrylic copolymer (P-14) was polymerized, respectively, and the acrylic copolymer (P-13) was compounded. The weighted solidity of the obtained copolymer was shown in Table 2.

[0057]

[Table 2]

アクリル系共重合体 (B) 、 (C)	P-11	P-12	P-13	P-14	P-15	P-16	P-17	P-18
アクリルメタクリレート	40	0	30	0	75	0	30	50
アクリルアクリレート	0	25	0	0	0	0	0	0
モノマー	3,4-エチルシジクロヘキシメチカルボン酸	0	0	0	0	10	0	0
ノーマル	2-ヒドロキシエチカルボン酸	0	0	0	20	5	0	0
マグマ	2-ヒドロキシエチカルボン酸	0	0	0	0	0	20	0
イソ	4-ヒドロキシエチカルボン酸	0	0	10	0	0	0	2
6-ヒドロキシエチカルボン酸	0	20	0	0	0	0	0	0
成形	ステン	30	0	30	30	5	40	0
分量	メタカルボン酸	0	0	0	0	0	0	0
重量	ローブ	0	20	0	20	0	0	30
量部	ローブ	0	35	0	29	0	10	0
トリメチカルボン酸	2-エチルヘキシメタカルボン酸	30	0	26	0	15	0	20
溶剤	メタカルボン酸	0	0	0	0	30	0	0
溶液	トリメチカルボン酸	0	0	0	0	0	0	0
共	メタカルボン酸	0	0	4	1	0	0	0
重合	ソルベッソ#100	80	80	80	80	80	80	80
合体	n-ブタノール	20	20	20	20	20	20	20
溶液	不揮発分(重量%)	50	50	50	50	50	50	50
溶	ガードナー粘度(25℃)	C	P	H	N	P	O	H
液	共	酸価(mgKOH/g)	0	0	26	7	0	0
重合	重合	水酸基当量(g/eq)	-	860	1440	650	2320	1140
合体	合体	エボキシ当量(g/eq)	355	512	473	-	189	1960
溶液	溶液	重量平均分子量	5000	4000	6000	8000	5000	7200

[0058](10) The preparation table 1 of the paint for clear coats and an acrylic copolymer given in Table 2 are blended at a rate Table 3 and given in Table 4, After stirring mixing, a partially aromatic solvent (Solvesso #100 / cellosolve acetate = 50/50 (weight ratio) was added, it diluted so that coating viscosity might be 25 seconds (Ford cup No.4 use, measurement temperature 20 seconds), and the paint for clear coats was prepared.)

[0059]

[Table 3]

	実施例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
アクリル系共重合体 (A)	P-1 100	P-2 100	P-3 100	P-4 100	P-5 100	P-6 100	P-7 100	P-8 100	P-9 100	P-10 100
アクリル系共重合体 (B)	P-11 70	P-11 70	P-11 80	P-12 100	P-13 90	P-12 90	P-12 100	P-13 90	P-13 100	P-11 60
アクリル系共重合体 (C)										P-14 20
モダフロー <sup>(1)</sup>	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
BTBAC <sup>(2)</sup>	1.7	1.7	1.8	2.0	1.9	1.9	2.0	1.9	2.0	1.8
補助 硬化剤	1- $\alpha$ - $\gamma$ -20SE <sup>(3)</sup>	-	-	-	-	-	-	-	10	-
	アガロ-EX-212 <sup>(4)</sup>	-	-	-	-	-	-	-	10	-

[0060]

[Table 4]

	比較例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
アクリル系共重合体 (A)	P-8 100	P-8 100	P-8 100	P-8 100	P-9 100	P-9 100	P-9 100	P-9 100	P-9 100	P-10 100
アクリル系共重合体 (B)	P-15 40	P-16 400	P-16 100	P-17 60	P-18 30	P-16 270	P-17 70	P-18 40	P-15 30	P-16 340
アクリル系共重合体 (C)										P-18 50
モダフロー <sup>(1)</sup>	0.2	0.5	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
BTBAC <sup>(2)</sup>	1.4	5.0	2.0	1.6	1.3	3.7	1.7	1.4	1.3	4.4
補助 硬化剤	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	アガロ-EX-212 <sup>(4)</sup>	-	-	-	5	-	5	-	-	5

[0061](All the numbers of a statement among front are solid content standards.)

\*1) The Monsanto Co. make, surface control agent \*2 curing catalyst : benzyl tributylammonium chloride \*3

Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. make, butylated melamine resin (60% of nonvolatile matter)

\*4) Made in Nagase Brothers Chemicals, butanediol diglycidyl ether.

[0062]The cationic electrodeposition paint for cars was painted to Examples 1-10 and the steel plate (30cmx90cm) by which comparative example 1-12 zinc-phosphate processing was carried out, and it printed for 30 minutes at 180 \*\*. The intermediate coat of an amino alkyd resin system is painted, and the back coat printed for 30 minutes at 160 \*\* was \*\*\*\*(ed), and it was made to dry. After having painted base coating (M-1) so that dry membrane thickness might be set to 15 micrometers, and neglecting it for 5 minutes first on this coat, two coats of Table 3 or the paint for clear coats given in Table 4 was given with the wet one wet system so that dry membrane thickness might be set to 30 micrometers. The undried two coats coat was printed for 30 minutes after neglect and with 140 \*\* hot air drying equipment for 15 minutes at the room temperature, and the multilayer coat by a two (sample for cold energy-proof crack nature evaluation should be printed by 120 \*\*x 25-minute Hazama) quart 1 bake method was formed. The coat performance of the obtained multilayer coat was shown in Table 5 and 6.

[0063]

[Table 5]

		実 験 例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
貯 藏 安 定 性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
目 視 外 観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
光 沢 度	97	97	97	96	97	97	96	96	97	97	97
硬 度	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
耐 酸 性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐 水 性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐 溶 剤 性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐 候 性	81	80	92	90	91	90	92	91	90	91	91
能 能 性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ノンサンドリコート性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐冷熱クラック性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐擦り傷性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0064]

[Table 6]

		比 較 例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
貯 藏 安 定 性	x	○	△	△	x	○	△	△	x	○	x	x	x
目 視 外 観	△	△	△	○	△	△	△	○	x	△	△	△	△
光 沢 度	85	82	80	91	85	82	85	80	75	84	80	82	
硬 度	H	3B	B	HB	H	3B	HB	F	2H	2B	H	H	
耐 酸 性	○	x	△	○	○	x	△	○	○	△	○	○	
耐 水 性	△	△	△	○	△	△	△	○	x	x	x	○	
耐 溶 剤 性	○	x	○	○	○	x	○	○	○	△	○	○	
耐 候 性	x	x	△	△	x	x	△	△	x	△	△	△	
能 能 性	x	x	○	x	x	x	○	x	x	x	○	x	
ノンサンドリコート性	x	x	○	x	x	x	○	x	x	x	○	x	
耐冷熱クラック性	2	1	2	2	2	1	2	2	1	1	2	3	
耐擦り傷性	△	x	△	○	△	x	△	○	○	x	○	○	

[0065]The thermosetting coating composition of Examples 1-10 of this invention had the outstanding storage stability and cold cure nature, and the coat performance was also excellent. On the other hand, lower order [coating composition / of the comparative examples 1-12 / which does not fulfill the conditions which this invention specifies / thermosetting / performance / storage stability, cold cure nature, and / coat].

[0066]

[Effect of the Invention]Offer of the coat which was excellent in storage stability and cold cure nature, and

was excellent also in coat performance, especially abrasion-proof nature by using this further is possible for the heat-curing coating composition containing the acrylic copolymer of this invention, and it is very useful on industry so that clearly also from the above example.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

**特開平7-228826**

(43)公開日 平成7年(1995)8月29日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 09 D 163/00	P JK			
	P KE			
C 08 F 220/28	MML			
C 08 G 59/32	NHW			
59/40	NJP			

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全14頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平6-21655	(71)出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
(22)出願日	平成6年(1994)2月18日	(72)発明者	堀田一彦 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内
		(72)発明者	加藤武 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内
		(72)発明者	竹内浩史 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アクリル系共重合体およびこれを用いた熱硬化性被覆組成物

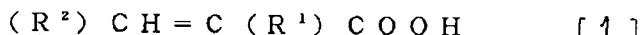
(57)【要約】

【目的】貯蔵安定性、低温硬化性に優れ、耐擦り傷性等の塗膜性能に優れた塗膜を提供する熱硬化被覆組成物を得る。

【構成】特定のカルボキシル基を有するアクリル系共重合体(A)と、エポキシ基を有するアクリル系共重合体(B)を含有する熱硬化性被覆組成物。

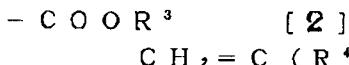
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 一般式 [1] に示す構造を持つカルボキシル基含有単量体



(式中、R<sup>1</sup>は水素またはメチル基またはカルボキシルメチル基を表し、R<sup>2</sup>は水素原子または一般式 [2] に示すカルボキシル基またはカルボン酸エステル置換基を表す。)

## 【化2】



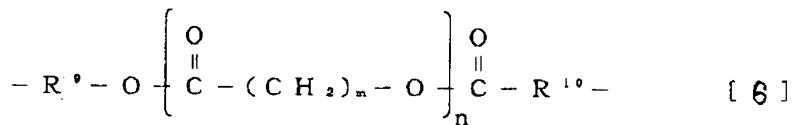
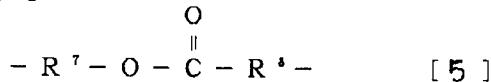
(式中、R<sup>4</sup>は水素またはメチル基を表し、R<sup>5</sup>は一般式 [4] ~ [6] に示す構造を持つ炭化水素置換基またはヘテロ原子で置換された炭化水素置換基を表す。)

## 【化4】



(式中、R<sup>6</sup>は炭素数1~3の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表す。)

## 【化5】

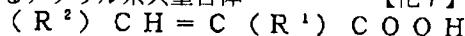


(式中、R<sup>9</sup>は炭素数1~10の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表し、mは4~6の整数で表され、R<sup>10</sup>はR<sup>8</sup>と同じ置換基を表し、nは1~6の整数で表される。)

(c) 前記(a)、(b)以外のビニル系単量体

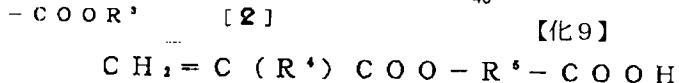
20~90重量%から成るアクリル系共重合体

(A) と、エポキシ基を有するアクリル系共重合体



(式中、R<sup>1</sup>は水素またはメチル基またはカルボキシルメチル基を表し、R<sup>2</sup>は水素原子または一般式 [2] に示すカルボキシル基またはカルボン酸エステル置換基を表す。)

## 【化8】



(式中、R<sup>4</sup>は水素またはメチル基を表し、R<sup>5</sup>は一般式 [4] ~ [6] に示す構造を持つ炭化水素置換基またはヘテロ原子で置換された炭化水素置換基を表す。)

## 【化10】



(式中、R<sup>6</sup>は炭素数1~3の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表す。)

## 【化1】

0. 5~30重量%

(式中、R<sup>3</sup>は水素または炭素数1~10の炭化水素置換基を表す。)

(b) 一般式 [3] に示す構造を持つカルボキシル基含有(メタ)アクリル酸エステル単量体

0. 5~50重量%



(式中、R<sup>7</sup>は炭素数1~10の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表し、R<sup>8</sup>は炭素数2~10の直鎖状または分岐状のアルキレン基またはアルケニレン基またはカルボキシル基やハロゲン原子で置換されても良いアリーレン基またはシクロアルキレン基を表す。)

## 【化6】

(B) を含有する熱硬化性被覆組成物。

【請求項2】 水酸基を有するアクリル系共重合体

(C) を含有する請求項1記載の熱硬化性被覆組成物。

【請求項3】 (a) 一般式 [1] に示す構造を持つカルボキシル基含有単量体

0. 5~30重量%

## 【化7】



(式中、R<sup>3</sup>は水素または炭素数1~10の炭化水素置換基を表す。)

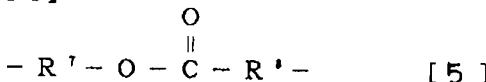
(b) 一般式 [3] に示す構造を持つカルボキシル基含有(メタ)アクリル酸エステル単量体

0. 5~50重量%

## 【化9】

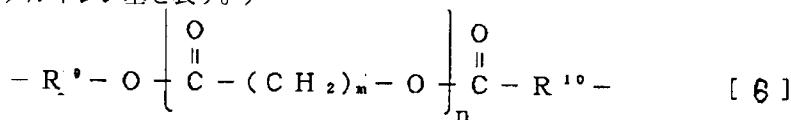


## 【化11】



(式中、R<sup>7</sup>は炭素数1~10の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表し、R<sup>8</sup>は炭素数2~10の直鎖状または分岐状のアルキレン基またはアルケニレン基または

カルボキシル基やハロゲン原子で置換されても良いアリーレン基またはシクロアルキレン基を表す。)



(式中、 $R^9$ は炭素数1～10の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表し、 $m$ は4～6の整数で表され、 $R^{10}$ は $R^8$ は同じ置換基を表し、 $n$ は1～6の整数で表される。)

(c) 前記(a)、(b)以外のビニル系単量体

20～90重量%からなり、酸価が30～200mg KOH/gであることを特徴とするアクリル系共重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高度の美粧性と塗膜性能が要求される、自動車等のトップクリヤーコート用塗料に特に有用な熱硬化性被覆組成物に関するものである。

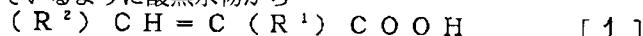
【0002】

【従来の技術】自動車等のトップクリヤーコート用塗料としては、耐候性、美粧性に優れた性能を有することから、アクリルーメラミン系樹脂が多く使用されている。しかし、アクリルーメラミン系樹脂は、メラミン樹脂を硬化剤として使用するために耐酸性が低く、これを塗料に適用した場合、酸性雨により塗膜に雨ジミが発生し、外観が低下するという欠点を有する。

【0003】この問題を解決するために、メラミンに代わる新規な硬化系が求められており、酸基とエポキシ基の架橋反応を利用した硬化系の検討が盛んに行われている。例えば、特開昭63-84674号公報には、接着性、光沢および鮮映性に優れた塗料用組成物として、低分子量ポリエポキシド、低分子量ヒドロキシル基含有多官能性物質、酸無水物からなる架橋剤および硬化触媒を含有する高固体分硬化性組成物が提案されている。また、特開平1-139653号公報には、耐酸性、耐溶剤性、耐水性、塗膜外観に優れた塗料用組成物として、酸基を有するアクリル系共重合体とエポキシ基を有するアクリル系共重合体から成る熱硬化性溶剤型塗料組成物が提案されている。

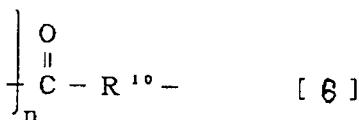
【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特開昭63-84674号公報に開示されているように酸無水物から



【0008】(式中、 $R^1$ は水素またはメチル基またはカルボキシルメチル基を表し、 $R^2$ は水素原子または一般式[2]に示すカルボキシル基またはカルボン酸エステル置換基を表す。)

【化12】



なる架橋剤を用いた場合には、組成成分間の反応性が高くなるために貯蔵安定性が悪く、組成成分全体を一液化することが困難であり、作業性が悪いという問題点を有している。また、特開平1-139653号公報に開示されているような熱硬化性溶剤型塗料組成物では、低温硬化性に劣るために、自動車の焼き付けラインで採用されうる比較的低い温度で焼き付けた場合、冷熱環境下における耐クラック性、耐酸性、耐溶剤性等の塗膜性能が不十分となる欠点を有している。

【0005】これらの問題点を解決する目的で、特開平2-45577号公報、特開平3-287650号公報や特開平4-363374号公報には、酸基としての酸無水物基がハーフエステル化された共重合体、ヒドロキシ化合物およびエポキシ化合物を含有する熱硬化性組成物や、酸基としての酸無水物基をハーフエステル化した共重合体、エポキシ基および水酸基を有する化合物を含有する熱硬化性組成物が提案されている。しかし、これらの熱硬化性組成物は、塗膜の耐擦り傷性が不十分であるという問題点を有している。本発明の目的は、貯蔵安定性、低温硬化性に優れ、さらに、耐溶剤性、耐酸性、耐擦り傷性、耐候性、美粧性に代表される塗膜性能、特に耐擦り傷性に優れた熱硬化性被覆組成物を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記従来技術の問題点に鑑み、熱硬化性被覆組成物について鋭意検討した結果、本発明に至ったものである。すなわち、本発明の熱硬化性被覆組成物は、一般式[1]に示す構造を持つカルボキシル基含有単量体(a)0.5～30重量%、一般式[3]に示す構造を持つカルボキシル基含有(メタ)アクリル酸エステル単量体(b)0.5～50重量%および前記(a)、(b)以外のビニル系単量体(c)20～90重量%から成るアクリル系共重合体(A)と、エポキシ基を有するアクリル系共重合体(B)を含有することを特徴とする。

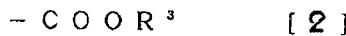
【0007】

【化13】



【0009】

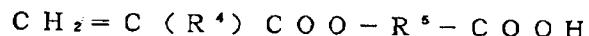
【化14】



【0010】(式中、 $R^3$ は水素または炭素数1～10

の炭化水素置換基を表す。)

【0011】



[3]

【0012】(式中、 $R^4$ は水素またはメチル基を表し、 $R^5$ は一般式【4】～【6】に示す構造を持つ炭化水素置換基またはヘテロ原子で置換された炭化水素置換基を表す。)

【0013】

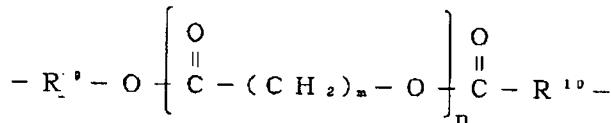
【化16】



【0014】(式中、 $R^6$ は炭素数1～3の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表す。)

【0015】

【化17】



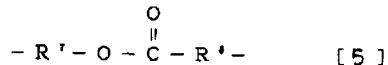
【0018】(式中、 $R^9$ は炭素数1～10の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表し、 $m$ は4～6の整数で表され、 $R^{10}$ は $R^8$ と同じ置換基を表し、 $n$ は1～6の整数で表される。)

本発明の熱硬化被覆組成物に用いるアクリル系共重合体(A)は、特定のカルボキシル基を有する単量体を含む重合性単量体混合物を重合させて得られるものであり、一般式【3】で示す構造を持つカルボキシル基含有(メタ)アクリル酸エステル単量体(b)を使用し、アクリル系共重合体(A)に長鎖カルボキシル基を存在させることによって、塗膜の耐擦り傷性を向上させることができるものである。

【0019】本発明のアクリル系共重合体(A)に使用されるカルボキシル基含有単量体(a)としては、前記の一般式【1】に示す構造を持つものであり、例えば、メタクリル酸、アクリル酸、クロトン酸、ビニル安息香酸、フマール酸、イタコン酸、マレイン酸、シトラコン酸等の一塩基酸または二塩基酸単量体類、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノオクチル、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノブチル、イタコン酸モノオクチル、イタコン酸モノノエチル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノブチル、フマル酸モノオクチル、シトラコン酸モノエチル等に代表される二塩基酸または酸無水物単量体のモノエステル類等が挙げられる。

【0020】これらカルボキシル基含有単量体(a)は、必要に応じて単独あるいは二種以上を併用して使用することができ、その使用量としてはアクリル系共重合体(A)の0.5～30重量%となるような範囲であることが好ましく、さらに好ましくは2～20重量%の

【化15】



【0016】(式中、 $R^7$ は炭素数1～10の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表し、 $R^8$ は炭素数2～10の直鎖状または分岐状のアルキレン基またはアルケニレン基またはカルボキシル基やハロゲン原子で置換されても良いアリーレン基またはシクロアルキレン基を表す。)

【0017】

【化18】



20 範囲である。これは、0.5重量%未満では、塗膜の耐溶剤性が低下する傾向にあり、30重量%を越えると塗料の貯蔵安定性が低下する傾向にあるためである。

【0021】また、本発明においては、カルボキシル基含有単量体(a)として、上記一塩基酸または二塩基酸単量体類とともに、二塩基酸または酸無水物単量体のモノエステル類を併用することによって、熱硬化性被覆組成物の貯蔵安定性、低温硬化性及び塗膜性能のバランスをより向上させることができる。この場合、二塩基酸または酸無水物単量体のモノエステル類の使用量は、0.5～15重量%程度であることが好ましく、さらに好ましくは1～10重量%の範囲である。これは、これらモノエステル類が0.5重量%未満では十分な効果が得られない傾向にあり、15重量%を越えると熱硬化性被覆組成物の貯蔵安定性が低下する傾向にあるためである。

【0022】本発明のアクリル系共重合体(A)に使用されるカルボキシル基含有(メタ)アクリル酸エステル単量体(b)としては、前記の一般式【3】に示す構造を持つものであり、例えば、 $\beta$ -カルボキシエチル(メタ)アクリレート、 $\beta$ -カルボキシプロピル(メタ)アクリレート、 $\beta$ -(メタ)アクリロキシエチルアシッドサクシネート、 $\beta$ -(メタ)アクリロキシエチルアシッドマレート、 $\beta$ -(メタ)アクリロキシエチルアシッドフタレート、 $\beta$ -(メタ)アクリロキシエチルアシッドヘキサヒドロフタレート、 $\beta$ -(メタ)アクリロキシエチルアシッドメチルヘキサヒドロフタレート、 $\gamma$ -(メタ)アクリロキシプロピルアシッドサクシネート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートへの $\varepsilon$ -カプロラクトンまたは $\gamma$ -ブチロラクトンの開環付加物の末端水酸基を無水コハク酸でエステル化して末端にカルボキシル基を導入したコハク酸モノエステルや2-ヒドロキ

シエチル(メタ)アクリレートへの $\varepsilon$ -カプロラクトンまたは $\gamma$ -ブチロラクトンの開環付加物(例えば、ダイセル化学(株)製プラクセルF単量体、UCC社製トーンM単量体)の末端水酸基を無水フタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸でエステル化したフタル酸モノエステル、無水ヘキサヒドロフタル酸モノエステル等のカプロラクトン変性水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルと酸無水物の半エステル反応生成物等の長鎖カルボキシル基含有単量体が挙げられる。

【0023】これらカルボキシル基含有(メタ)アクリル酸エステル単量体(b)は、必要に応じて単独あるいは二種以上併用して使用することができ、その使用量としてはアクリル系共重合体(A)の0.5~50重量%となるような範囲であることが好ましく、さらに好ましくは5~40重量%の範囲である。これは、0.5重量%未満では、塗膜の耐擦り傷性や耐衝撃性が低下する傾向にあり、50重量%を越えると塗膜の耐溶剤性や美装性が低下する傾向にあるためである。

【0024】本発明のアクリル系共重合体(A)に使用される、前記(a)、(b)以外のビニル系単量体としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、S e c-ブチル(メタ)アクリレート、n-ペンチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、2-ヘチルヘキシル(メタ)アクリレート等の炭化水素置換基を有する(メタ)アクリル酸エステル類、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン誘導体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のエチレン性不飽和ニトリル類、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-エトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド等のN-アルコキシ置換アミド類、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のエチレン性不飽和塩基性単量体類、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル類、2-ヒドロキシエチルメタクリレートへの $\gamma$ -ブチロラクトン開環付加物、2-ヒドロキシエチルアクリレートへの $\varepsilon$ -カプロラクトン開環付加物、メタクリル酸へのエチレンオキシドの開環付加物、メタクリル酸へのプロピレンオキシドの開環付加物、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートまたは2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートの2量体や3量体等の末端に水酸基を有する(メタ)ア

10 リル酸エステル類、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、p-ヒドロキシスチレン等の他の水酸基含有ビニル系単量体類、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル等のエポキシ基含有単量体類等が挙げられる。これらは、必要に応じて単独あるいは二種以上を併用して使用することができる。

【0025】本発明においては、他の重合性単量体として水酸基含有単量体類および/またはエポキシ基含有単量体類を使用し、アクリル系共重合体(A)にカルボキシル基とともに、水酸基および/またはエポキシ基を含有させることによって、貯蔵安定性を損なうことなく被覆組成物の反応性をより高めることができるとなり、低温硬化性をより向上させるとともに、塗膜の耐溶剤性及び硬度をより向上させることができる。

【0026】本発明においては、アクリル系共重合体(A)として、酸価(アクリル系共重合体1gを中和するのに要する水酸化カリウムのmg数)が30~200mg KOH/g、重量平均分子量が5000~50000であることが好ましい。これは、アクリル系共重合体(A)の酸価が30mg KOH/g未満であると、硬化性が不足するために塗膜の硬度、耐溶剤性が低下する傾向にあり、200mg KOH/gを越えると、共重合体の粘度が著しく上昇し、さらに塗膜の光沢、耐水性、耐候性が低下する傾向にあるためであり、より好ましくは、50~150mg KOH/gの範囲である。また、アクリル系共重合体(A)の重量平均分子量が5000未満であると、塗膜の耐水性、耐候性が低下する傾向にあり、5000を越えると、樹脂の粘度が著しく上昇し、樹脂の粘度が高くなり、安定性が低下する傾向にあるためであり、より好ましくは、7000~30000の範囲である。

【0027】さらに、アクリル系共重合体(A)に水酸基やエポキシ基を含有させる場合には、アクリル系共重合体(A)の水酸基当量(1グラム当量の水酸基を含む樹脂のグラム数)が300g/eq以上、エポキシ当量(1グラム当量のエポキシ基を含む樹脂のグラム数)が、1000g/eq以上となるようになると好ましい。これは、アクリル系共重合体(A)の水酸基当量が300g/eq未満になると、被覆組成物の粘度が著しく上昇し、塗膜の光沢、耐水性、耐候性が低下する傾向にあるためであり、より好ましくは、500~3000g/eqの範囲である。また、エポキシ当量が1000g/eq未満では、被覆組成物が増粘したりゲル化しやすくなる傾向にあるためである。

【0028】本発明の熱硬化被覆組成物に用いるアクリル系共重合体(B)は、エポキシ基を有する単量体を特定の比率で共重合させて得られる。本発明のアクリル系共重合体(B)に使用されるエポキシ基含有単量体とし

ては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、メチルグリシジル（メタ）アクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル等が挙げられ、これらは、必要に応じて単独あるいは二種以上を併用して使用することができる。これらエポキシ基含有単量体の使用量は、アクリル系共重合体（B）のエポキシ当量が200～1500 g/eqとなるような範囲であることが好ましく、例えば、15～60重量%であることが好ましく、さらに好ましくは20～55重量%の範囲である。

【0029】本発明のアクリル系共重合体（B）に使用されるその他の重合性単量体としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-ブロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、i-ブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、S e c-ブチル（メタ）アクリレート、n-ペンチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート等の炭化水素置換基を有する（メタ）アクリル酸エステル類、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン誘導体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のエチレン性不飽和ニトリル類、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-エトキシメチルアクリルアミド、N-ブロトキシメチルアクリルアミド等のN-アルコキシ置換アミド類、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のエチレン性不飽和塩基性単量体類、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステル類、2-ヒドロキシエチルメタクリレートへの $\gamma$ -ブチロラクトン開環付加物、2-ヒドロキシエチルアクリレートへの $\varepsilon$ -カプロラクトン開環付加物、メタクリル酸へのエチレンオキシドの開環付加物、メタクリル酸へのプロピレンオキシドの開環付加物、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートまたは2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートの2量体や3量体等の末端に水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステル類、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、p-ヒドロキシスチレン等の他の水酸基含有ビニル系単量体類、メタクリル酸、アクリル酸、クロトン酸、ビニル安息香酸、フマール酸、イタコン酸、マレイン酸、シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノオクチル、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノブチル、イタコン酸モノオクチル、イタコン酸モノ2-エチ

ルヘキシル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノブチル、フマル酸モノオクチル、シトラコン酸モノエチル、 $\beta$ -カルボキシエチル（メタ）アクリレート、 $\beta$ -（メタ）アクリロキシエチルアシッドサクシネット、 $\beta$ -（メタ）アクリロキシエチルアシッドマレート、 $\beta$ -（メタ）アクリロキシエチルアシッドフタレート、 $\beta$ -（メタ）アクリロキシエチルアシッドヘキサヒドロフタレート、 $\beta$ -（メタ）アクリロキシエチルアシッドメチルヘキサヒドロフタレート、 $\gamma$ -（メタ）アクリロキシプロピルアシッドサクシネット、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートへの $\varepsilon$ -カプロラクトンまたは $\gamma$ -ブチロラクトンの開環付加物の末端水酸基を無水コハク酸でエステル化して末端にカルボキシル基を導入したコハク酸モノエステルや2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートへの $\varepsilon$ -カプロラクトンまたは $\gamma$ -ブチロラクトンの開環付加物（例えば、ダイセル化学（株）製プラクセルF単量体、UCC社製トーンM単量体）の末端水酸基を無水フタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸でエステル化したフタル酸モノエステル、無水ヘキサヒドロフタル酸モノエステル等のカプロラクトン変性水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルと酸無水物の半エステル反応生成物等が挙げられる。これらは、必要に応じて単独あるいは二種以上を併用して使用することができる。

【0030】本発明においては、他の重合性単量体として水酸基含有単量体類またはカルボキシル基含有単量体類を使用し、アクリル系共重合体（B）にエポキシ基とともに水酸基またはカルボキシル基を含有させることによって、保存安定性を損なうことなく、被覆組成物の反応性を高めることができとなり、低温硬化性をより向上させるとともに、塗膜の耐溶剤性及び硬度をより向上させることができる。さらに、水酸基含有単量体類およびカルボキシル基含有単量体類を使用し、アクリル系共重合体（B）にエポキシ基、水酸基及びカルボキシル基を含有させることによって、この効果をより高めることができる。

【0031】本発明においては、アクリル系共重合体（B）として、そのエポキシ当量が200～1500 g/eq、重量平均分子量が1000～2000であることが好ましい。これは、アクリル系共重合体（B）のエポキシ当量が1500 g/eqを越えると硬化性が不足するために塗膜の硬度、耐溶剤性が低下する傾向があり、200 g/eq未満になると被覆組成物が増粘したりゲル化しやすくなる傾向にあるためであり、より好ましくは、250～950 g/eqの範囲である。また、アクリル系共重合体（B）の重量平均分子量が1000未満であると、塗膜の耐水性、耐候性が低下する傾向があり、2000を越えると、アクリル系共重合体（A）との反応率が低下する傾向にあるためであり、よ

り好ましくは、3000～10000の範囲である。

【0032】さらに、アクリル系共重合体(B)に水酸基やカルボキシル基を含有させる場合には、アクリル系共重合体(B)の水酸基当量は、300～6000g/eqの範囲が好ましく、さらに好ましくは800～6000g/eqの範囲である。これは、水酸基当量が300g/eq未満であると耐水性が低下し、6000g/eqを越えるとノンサンドリコート性が低下する傾向にあるためである。また、アクリル系共重合体(B)の酸価は50mgKOH/g以下が好ましい。これは、酸価が50mgKOH/gを越えると、被覆組成物が増粘したりゲル化しやすくなる傾向にあるためである。

【0033】本発明の熱硬化性被覆組成物中のアクリル系共重合体(A)と(B)の重量比は、1/3≤(A)/(B)≤10/3の範囲であることが好ましい。これは、アクリル系共重合体(A)と(B)の重量比が1/3未満であると貯蔵安定性や塗膜の耐水性が低下する傾向にあり、10/3を越えると塗膜の耐溶剤性や硬度が低下する傾向にあるためであり、より好ましくは、1/2≤(A)/(B)≤4/2の範囲である。本発明の熱硬化性被覆組成物のカルボキシル基とエポキシ基のモル比は、1/0.5≤カルボキシル基/エポキシ基≤1/2の範囲であることが好ましい。この範囲以外では、未反応の官能基により、塗膜の耐水性、耐候性などが低下する傾向にあり好ましくない。より好ましくは、1/1.8≤カルボキシル基/エポキシ基≤1/0.7の範囲である。

【0034】また、本発明の熱硬化性被覆組成物には、耐黄変性やノンサンドリコート性をさらに向上させるために、水酸基を有するアクリル系共重合体(C)をアクリル系共重合体(A)及び(B)の合計量に対して、0.5～30重量%の範囲で添加することができる。これは、アクリル系共重合体(C)の添加量がアクリル系共重合体(A)及び(B)の合計量に対して0.5重量%未満であると、塗膜の耐黄変性やノンサンドリコート性の改良効果が十分でなく、30重量%を越えると塗膜の硬度、耐溶剤性が低下する傾向にあるためであり、より好ましくは、5～20重量%の範囲である。

【0035】本発明のアクリル系共重合体(C)は、水酸基含有単量体を含む重合性単量体混合物を重合させることによって得られるものであり、使用される水酸基含有単量体としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル類、2-ヒドロキシエチルメタクリレートへのγ-ブチロラクトン開環付加物、2-ヒドロキシエチルアクリレートへのε

一カプロラクトン開環付加物、メタクリル酸へのエチレンオキシドの開環付加物、メタクリル酸へのプロピレンオキシドの開環付加物、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートまたは2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートの2量体や3量体等の末端に水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステル類、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、p-ヒドロキシスチレン等の他の水酸基含有ビニル系単量体類が挙げられ、これらは、必要に応じて単独あるいは二種以上を併用して使用することができる。これら水酸基含有単量体の使用量としては、アクリル系共重合体(C)の水酸基当量が400～1500g/eqとなるような範囲であることが好ましく、例えば、10～40重量%であることが好ましく、さらに好ましくは15～25重量%の範囲である。これは、アクリル系共重合体(C)の水酸基当量が1500g/eqを越えると塗膜の耐水性が低下する傾向にあり、400g/eq未満になると塗膜のノンサンドリコート性や耐溶剤性が低下する傾向にあるためである。

【0036】本発明のアクリル系共重合体(C)に使用されるその他の重合性単量体としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、S e c -ブチル(メタ)アクリレート、n-ペンチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等の炭化水素置換基を有する(メタ)アクリル酸エステル類、スチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレン等のスチレン誘導体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のエチレン性不飽和ニトリル類、N-メトキシメチルアクリラミド、N-エトキシメチルアクリラミド、N-ブトキシメチルアクリラミド等のN-アルコキシ置換アミド類、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のエチレン性不飽和塩基性単量体類、メタクリル酸、アクリル酸、クロトン酸、ビニル安息香酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸、シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノオクチル、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノブチル、イタコン酸モノオクチル、イタコン酸モノ2-エチルヘキシル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノブチル、フマル酸モノオクチル、シトラコン酸モノエチル、β-カルボキシエチル(メタ)アクリレート、β-カルボキシプロピルメタクリレート、β-(メタ)アクリロキシエチルアシッドサクシネット、β-(メタ)アクリロキシエチルアシッドマレート、β-(メタ)アクリロキシエチルアシッドフタレート、β-(メタ)アクリロキシエチルアシッドヘキサヒ

ドロフタレート、 $\beta$ -(メタ)アクリロキシエチルアシッドメチルヘキサヒドロフタレート、 $\gamma$ -(メタ)アクリロキシプロピルアシッドサクシネート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートへの $\varepsilon$ -カプロラクトンまたは $\gamma$ -ブチロラクトンの開環付加物の末端水酸基を無水コハク酸でエステル化して末端にカルボキシル基を導入したコハク酸モノエステルや2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートへの $\varepsilon$ -カプロラクトンまたは $\gamma$ -ブチロラクトンの開環付加物(例えば、ダイセル化学(株)製プラクセルF単量体、UCC社製トーンM単量体)の末端水酸基を無水フタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸でエステル化したフタル酸モノエステル、無水ヘキサヒドロフタル酸モノエステル等のカプロラクトン変性水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルと酸無水物の半エステル反応生成物、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル等のエポキシ基含有単量体類等が挙げられる。これらは、必要に応じて単独あるいは二種以上を併用して使用することができる。

【0037】本発明のアクリル系共重合体(A)、(B)および(C)は、溶液重合法、塊状重合法、乳化重合法等の既知の重合法により製造することができるが、溶液重合法により製造するのが好ましい。溶液重合法により上記アクリル系共重合体を製造する場合には、有機溶剤および重合開始剤の存在下に単量体の混合物を共重合させる。有機溶剤としては、イソプロパノール、n-ブタノール、トルエン、キシレン等の一般的なものを選択できる。重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、クメンヒドロペルオキシド等の通常用いられる重合開始剤から選択できる。また、必要に応じて2-メルカプトエタノール、n-オクチルメルカプタン等の連鎖移動剤を使用することができる。

【0038】溶液重合法でアクリル系共重合体を製造する場合、一般的には、分子量をコントロールするため、80~160℃の範囲で重合を行なうことが好ましく、さらに好ましくは100~140℃の範囲である。アクリル系共重合体として、カルボキシル基及びエポキシ基を含有する場合には、カルボキシル基を有する単量体とエポキシ基を有する単量体を同時に共重合させようとすると、カルボキシル基とエポキシ基との反応によって重合中に著しく粘度が上昇したり、ゲル化を起こし易くなるため、共重合体中のカルボキシル基及びエポキシ基の含有量が極めて少量に制限される。従って、本発明のアクリル系共重合体(A)にエポキシ基を含有させる場合には、まず、カルボキシル基を有する単量体を有する単量体(必要に応じて水酸基を有する単量体も含む)を100℃以上の温度で共重合し、ひき続き、エポキシ基を有する単量体を重合温度を75℃以下に下げて重合させ

るという二段重合法を用いることが好ましい。同様に、アクリル系共重合体(B)にカルボキシル基を含有させる場合には、まず、エポキシ基を有する単量体(必要に応じて水酸基を有する単量体も含む)を100℃以上の温度で共重合し、ひき続き、カルボキシル基を有する単量体を重合温度を75℃以下に下げて重合させるという二段重合法を用いることが好ましい。

【0039】本発明の熱硬化性被覆組成物には、必要に応じて、メラミン系樹脂やブロックイソシアネート系樹脂を補助硬化剤として添加してもよい。これらは、被覆組成物の貯蔵安定性や塗膜性能を損なわない程度に適量添加することができるが、添加量としては、アクリル系共重合体(A)および(B)の合計量に対して20重量%以下が好ましい。これは、補助硬化剤の添加量が20重量%を越えると塗膜の耐酸性が低下したり、塗膜が黄変しやすくなる傾向にあるためである。上記以外の補助硬化剤としては、グリシジルエーテル、グリシジルエステル、脂環式エポキシ化合物のようなエポキシ化合物類やアルキルジオール、アルキルポリオール、アクリルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリウレタンポリオール、ヒドロキシ化合物類等を挙げることができる。これら補助硬化剤は、二種類以上を混合して用いても良い。

【0040】本発明の熱硬化性被覆組成物には、硬化促進のため触媒を含有させることができる。硬化触媒としては、酸基とエステル基のエステル化反応に用いられる公知のもので良く、例えば、4級アンモニウム塩やホスホニウム塩等が好ましい。具体的には、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムプロマイド、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムプロマイド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド、ベンジルトリフェニルホスホニウムプロマイド等を挙げることができる。

【0041】また、安定性を向上させるため必要に応じて、スルホン酸系やリン酸系に代表される酸性化合物を添加することができる。具体的には、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸およびこれらのアミンブロック化物、モノアルキルリン酸、ジアルキルリン酸、モノアルキルアリン酸等が挙げられる。さらに、本発明の熱硬化性被覆組成物には、有機ペントン、ポリアミド、マイクロゲル、繊維素系樹脂等のようなレオロジー調節剤やシリコーンに代表される表面調整剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、垂れ止め剤等の添加剤を必要に応じて公知の手段を用いて適宜配合することができる。

【0042】本発明の熱硬化性被覆組成物を自動車塗装用のクリヤーコート用塗料として使用する場合、クリヤーコート層と接するベースコート層としては、本発明の熱硬化性被覆組成物を用いることもできるが、公知の硬

化性樹脂を必要に応じて適宜使用することもできる。これら熱硬化性樹脂には、揮発性の有機溶剤からなる希釈剤、アミノ樹脂やポリイソシアネート化合物等からなる硬化剤、アルミニウムペースト、マイカ、リン片状酸化鉄等の光輝剤、酸化チタン、カーボンブラック、キナクリドン等の無機顔料および有機顔料、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、セルロース樹脂等の添加樹脂、さらに表面調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等の添加剤を必要に応じて公知の手段を用いて適宜配合することができる。

#### 【0043】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げて具体的に説明する。例中の部および%は、全て重量基準である。

#### 共重合体の物性の定義

粘度 : ガードナー・ホルト泡粘度計で測定した値 (25°C)

不揮発分 : 1 g のレジンをアルミ皿上にサンプリングし、150°Cで1時間乾燥させたときの不揮発分の比率

水酸基当量 : 1 グラム当量の水酸基を含む樹脂のグラム数

酸価 : アクリル系共重合体 1 g を中和するのに要する水酸化カリウムの mg 数

エポキシ当量 : 1 グラム当量のエポキシ基を含む樹脂のグラム数

重量平均分子量 : ゲルパーキュエーションクロマトグラフィーで測定。

#### 【0044】塗料の物性の定義

塗装粘度 : No. 4 フォードカップ中の塗料が全て落下流出するまでの秒数 (20°C)

#### 塗膜性能の定義

目視外観 : ツヤ感や平滑性を中心に判定

光沢 : スガ試験機(株)製のデジタル変角光沢計 UGV-4D を用いて測定 (60°G)

硬度 : 三菱鉛筆ユニ使用 (45 度の角度で塗膜を引っかいて硬度を測定)

耐酸性 : 40% 硫酸水溶液をスポットし、50°Cで1時間放置後水洗し、スポット跡を目視判定

耐水性 : 40°Cの温水に10日間浸漬後、外観を目視判定

耐溶剤性 : ガーゼにメチルエチルケトンを浸し、50往復ラビングテストを行った後の外観を目視で判定した

耐候性 : スガ試験機製サンシャインウェザーメーターで1000時間評価後、50°Cの温水に24時間浸漬した塗膜の外観を目視判定

耐擦傷性 : 大栄科学精器(株)製の摩擦堅牢度試験機を用い、塗面を接触する箇所にガーゼを当て、荷重 1 kg で 10 往復摩擦試験を行い、傷跡を目視により判定

貯蔵安定性 : 30°Cで72時間放置後の塗料の状態を示す

◎: 異常なし

○: 若干粘度が上昇、実用上問題なし

△: 増粘、実用上問題あり

×: ゲル化、使用不可。

#### 【0045】ノンサンドリコート性

10 リン酸亜鉛処理された鋼板 (30 × 90 cm) に自動車用カチオン電着塗料を塗装し、180°Cで30分間焼き付けた。さらに、アミノアルキッド樹脂系の中塗り塗料を塗装し、160°Cで30分間焼き付けた後、塗膜をサンディングし乾燥させ、テストピースを得た。このテストピース上にまず、ベースコート塗料とクリヤーコート塗料をウェットオンウェット方式で重ね塗りし、160°Cの熱風乾燥機で25分間焼き付け、放冷後さらにサンディングしない状態でさらに同じベースコート塗料とクリヤーコート塗料をウェットオンウェット方式で重ね塗りし、120°Cの熱風乾燥機で25分間焼き付け、評価用多層塗膜を形成した。この積層塗膜の 1 cm 四方に 1 mm 間隔で傷をつけ、100 個の碁盤目を作り、この上にセロハンテープを張り付けた後一気に引きはがし、剥離せずに残った碁盤目の数から付着性を評価した。

◎: 剥離せずに残った面積が 90/100 以上

△: 剥離せずに残った面積が 50/100 以上 90/100 未満

×: 剥離せずに残った面積が 50/100 未満。

#### 【0046】耐冷熱クラック性

30 リン酸亜鉛処理された鋼板 (30 × 90 cm) に自動車用カチオン電着塗料を塗装し、180°Cで30分間焼き付けた。さらに、アミノアルキッド樹脂系の中塗り塗料を塗装し、160°Cで30分間焼き付けた後、塗膜をサンディングし乾燥させ、テストピースを得た。このテストピース上にまず、ベースコート塗料とクリヤーコート塗料をウェットオンウェット方式で重ね塗りし、120°Cの熱風乾燥機で25分間焼き付け、評価用多層塗膜を形成した。この塗板を 40°C で 30 分間熱風乾燥機内に放置した後、-40°C のドライアイスの入ったメタノールバスに入れ急冷する。メタノールバス中に 30 分間放置した後、塗膜中のフレを判定した。同じ操作を 5 サイクル行なう。(数字は、塗板上にフレが発生しないサイクルの回数を表す。◎は 5 サイクルでフレなし。)。

#### 【0047】目視判定の基準

◎: 性能試験後の塗膜品質が試験前と変化せず、優れた塗膜性能を維持していると判定

○: 性能試験後の塗膜品質は試験前より若干低下しているが、実用性能は十分有していると判定

△: 性能試験後の塗膜品質が試験前より低下し、実用上問題があると判定

×: 性能試験後の塗膜品質が試験前より著しく低下し、

実用上使用不可能と判定。

【0048】(1) ベースコート用塗料(M-1)の製造例

攪拌機、温度制御装置、コンデンサーを備えた容器に溶剤としてn-ブタノール10部、トルエン90部を加え、攪拌しながら100℃に加熱した後、メチルメタクリレート40部、エチルアクリレート30部、n-ブチルアクリレート15部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート12部、メタクリル酸3部、アゾビスイソブチロニトリル1部からなるビニル系単量体と重合開始剤の混合物を溶剤中に4時間かけて滴下した後、同温度で3時間重合し、アクリル系共重合体(B-1)を合成した。得られたアクリル系共重合体(B-1)の不揮発分は50%、重量平均分子量は40000であった。さらに、このアクリル系共重合体(B-1)100部、ユーバン20SE-60(三井東庄化学(株)製、ブチル化メラミン樹脂、固形分60%)25部、アルペースト#17000NL(東洋アルミニウム(株)製、アルミニウムペースト、固形分65%)14部を混合し、ベースコート塗料組成物を得た。このベースコート塗料組成物を酢酸エチル/トルエン/ソルベッソ#150(エッソ社製、芳香族炭化水素)=40/30/30(重量%)からなる混合溶剤で希釈し、ベースコート塗料組成物の粘度をフォードカップ#4で13秒となるように調製し、シルバーメタリック系ベースコート塗料(M-1)を得た。

【0049】(2) アクリル系共重合体(P-1)の合成

攪拌機、温度制御装置、コンデンサーを備えた容器に溶剤としてn-ブタノール30部、ソルベッソ#100(エッソ社製、芳香族石油誘導体)70部を加え、攪拌しながら100℃に加熱した後、メタクリル酸10部、β-メタクリロキシエチルアシッドサクシネット10部、スチレン30部、n-ブチルメタクリレート10部、2-エチルヘキシルメタクリレート40部、アゾビスイソブチロニトリル3部からなるビニル系単量体と重合開始剤の混合物を溶剤中に4時間かけて滴下し、さらにフラスコの内温を100℃で保持し、樹脂への添加率を充分に高めたところで反応を終了させ、アクリル系共

重合体(P-1)を合成した。得られたアクリル系共重合体の不揮発分は50%、ガードナー粘度はR、酸価は89mg KOH/g、重量平均分子量は10000であった。

【0050】(3) アクリル系共重合体(P-2)～(P-4)、(P-6)～(P-10)の合成  
アクリル系共重合体(P-1)の合成方法と同様な操作で表1に示すビニル系単量体をそれぞれ重合し、アクリル系共重合体(P-2)～(P-4)および(P-6)～(P-10)を合成した。得られた共重合体の特性値を表1に示した。

【0051】(4) アクリル系共重合体(P-5)の合成

攪拌機、温度制御装置、コンデンサーを備えた容器に溶剤としてn-ブタノール30部、ソルベッソ#100(エッソ社製、芳香族石油誘導体)70部を加え、攪拌しながら100℃に加熱した後、メタクリル酸10部、マレイン酸モノメチル3部、β-メタクリロキシエチルアシッドヘキサヒドロフタレート10部、4-ヒドロキシブチルアクリレート9部、スチレン27.5部、2-エチルヘキシルメタクリレート30.5部、アゾビスイソブチロニトリル3部からなるビニル系単量体と重合開始剤の混合物を溶剤中に4時間かけて滴下した。その後フラスコの内温を75℃に低下させ、さらに、グリシジルメタクリレート4部、4-ヒドロキシブチルアクリレート1部、スチレン2.5部、2-エチルヘキシルメタクリレート2.5部、アゾビスジメチルパレロニトリル1部からなるビニル系単量体と重合開始剤の混合物を溶剤中に2時間かけて滴下した。滴下後、フラスコの内温を75℃で保持して樹脂への添加率を充分に高めたところで反応を終了させ、アクリル系共重合体(P-5)を合成した。得られたアクリル系共重合体の不揮発分は50%、ガードナー粘度はY、酸価は98mg KOH/g、水酸基当量は1440g/eq、エポキシ当量は3550g/eq、重量平均分子量は14000であった。

【0052】

【表1】

アクリル系共重合体 (A)		P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8	P-9	P-10
モノマー成分	メタクリル酸	10	5	0	0	10	6	10	18	0	5
	アクリル酸	0	0	15	10	0	0	0	0	10	0
	イソコン酸	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0
	マレイン酸モノメチル	0	0	0	0	3	5	0	0	0	0
	マレイン酸モノブチル	0	0	0	0	0	0	0	0	0	20
	イソコン酸モノ2-エチルヘキシル	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2	0
	2-オクチル-2-エチルアクリレート	0	0	0	10	0	0	0	0	0	0
	2-メタクリロキシエチルアシッド-オクシネート	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	b	2-メタクリロキシエチルアシッド-ヘキサ	0	0	0	0	10	15	0	0	0
	ヒドロフタレート	0	15	0	0	0	0	0	0	0	0
重量部	2-ヒドロキシエチルメタクリレート-オク	0	0	5	0	0	0	30	0	0	0
	カブロラクトン1モル比と水コハク酸の反応物 <sup>11)</sup>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	0	0	0	8	0	13	15	0	10	0
	4-ヒドロキシブチルアクリレート	0	10	20	0	10	0	0	0	0	0
	スチレン	30	20	10	0	30	30	20	20	0	40
	メチルメタクリレート	0	0	5	10	0	0	0	0	10	0
	ヘーブチルメタクリレート	10	20	30	20	0	0	0	30	20	10
	ヘーブチルアクリレート	0	0	0	0	0	0	0	0	19.8	0
	グリシジルメタクリレート	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0
	2-エチルヘキシルメタクリレート	40	0	0	12	33	31	25	0	0	0
溶剤	2-エチルヘキシルアクリレート	0	0	0	0	0	0	0	32	0	25
	トリデシルメタクリレート	0	25	15	30	0	0	0	0	40	0
	ソルベッソ#100	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
溶液	n-ブタノール	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	不揮発分(重量%)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	ガードナー粘度(25°C)	R	V	U	Z	Y	Y	X	X	R	U
共合	酸価(mgKOH/g)	89	106	125	116	98	90	114	117	78	98
	水酸基当量(g/eq)	-	1440	720	1825	1440	1000	867	-	-	-
	エポキシ当量(g/eq)	-	-	-	-	3550	-	-	-	-	-
重量平均分子量		10000	12000	8000	20000	14000	10000	12000	15000	12000	13000

【0053】(6) アクリル系共重合体 (P-11) の合成

攪拌機、温度制御装置、コンデンサーを備えた容器に溶剤としてn-ブタノール20部、ソルベッソ#100 (エッソ社製、芳香族石油誘導体) 80部を加え、攪拌しながら120°Cに加熱した後、グリシジルメタクリレート40部、スチレン30部、2-エチルヘキシルメタクリレート30部、アゾビスイソブチロニトリル3部、t-ブチルイソプロピルカーボネート7部からなるビニル系单量体と重合開始剤の混合物を溶剤中に4時間かけて滴下し、さらにフラスコの内温を120°Cで保持し、樹脂への添加率を充分に高めたところで反応を終了させ、アクリル系共重合体 (P-12) を合成した。得られたアクリル系共重合体の不揮発分は50%、ガードナー粘度はC、エポキシ当量は355g/eq、重量平均分子量は5000であった。

【0054】(7) アクリル系共重合体 (P-12)、(P-15)～(P-18) の合成

アクリル系共重合体 (P-11) の合成方法と同様な操作で表2に示すビニル系单量体をそれぞれ重合し、アクリル系共重合体 (P-12)、(P-15)～(P-18) を合成した。得られた共重合体の特性値を表2に示した。

【0055】(8) アクリル系共重合体 (P-13) の合成

攪拌機、温度制御装置、コンデンサーを備えた容器に溶剤としてn-ブタノール20部、ソルベッソ#100 (エッソ社製、芳香族石油誘導体) 80部を加え、攪拌しながら120°Cに加熱した後、グリシジルメタクリレート30部、4-ヒドロキシブチルアクリレート9部、スチレン27部、2-エチルヘキシルメタクリレート24部、アゾビスイソブチロニトリル3部、t-ブチルイソプロピルカーボネート7部からなるビニル系单量体と重合開始剤の混合物を溶剤中に4時間かけて滴下した。その後フラスコの内温を70°Cに低下させ、さらに、メタクリル酸4部、2-エチルヘキシルメタクリレート2部、スチレン3部、4-ヒドロキシブチルアクリレート1部、アゾビスジメチルバレロニトリル1部からなるビニル系单量体と重合開始剤の混合物を溶剤中に2時間かけて滴下した。滴下後、フラスコの内温を70°Cで保持して樹脂への添加率を充分に高めたところで反応を終了させ、アクリル系共重合体 (P-13) を合成した。得られたアクリル系共重合体の不揮発分は50%、ガードナー粘度はH、酸価は26mgKOH/g、水酸基当量は1440g/eq、エポキシ当量は473g/eq、重量平均分子量は6000であった。

【0056】(9) アクリル系共重合体 (P-14) の合成

アクリル系共重合体 (P-13) の合成方法と同様な操作で表2に示すビニル系单量体をそれぞれ重合し、アクリ

リル系共重合体 (P-13) を合成した。得られた共重合体の特性値を表2に示した。

【0057】

【表2】

アクリル系共重合体 (B)、(C)	P-11	P-12	P-13	P-14	P-15	P-16	P-17	P-18
モノマー	グリジルメタクリレート	40	0	30	0	75	0	30
	グリジルアクリレート	0	25	0	0	0	0	0
	3,4-エチルキシルメキシルメタクリレート	0	0	0	0	0	10	0
	2-ヒドロキシエチルアクリレート	0	0	0	20	5	0	0
	2-ヒドロキシエチルアクリレート	0	0	0	0	0	0	20
	4-ヒドロキシプロピルアクリレート	0	0	10	0	0	10	0
	6-ヒドロキシヘキシルアクリレート	0	20	0	0	0	0	0
	ステレン	30	0	30	30	5	40	0
	メチルメタクリレート	0	0	0	0	0	0	0
	ローブチルメタクリレート	0	20	0	20	0	0	30
重量部	n-ブチルメタクリレート	0	35	0	29	0	10	0
	2-エチルヘキシルメタクリレート	30	0	26	0	15	0	20
	ラクリルメタクリレート	0	0	0	0	0	30	0
	トリテシルメタクリレート	0	0	0	0	0	0	0
	ノタクリル酸	0	0	4	1	0	0	0
溶剤	ソルベツチル#100	80	80	80	80	80	80	80
	n-ブチル	20	20	20	20	20	20	20
溶液	不揮発分(重量%)	50	50	50	50	50	50	50
	ガードル粘度(25℃)	C	F	H	N	P	O	M
重合体	共重合比(mgKOH/g)	0	0	26	7	0	0	0
	水酸基当量(g/eq)	-	860	1440	650	2320	1140	580
	エポキシ当量(g/eq)	355	512	473	-	189	1960	473
重量平均分子量		5000	4000	6000	8000	5000	7000	6000

【0058】(10) クリヤーコート用塗料の調製

表1、表2記載のアクリル系共重合体を表3および表4記載の割合で配合し、攪拌混合後、混合溶剤(ソルベツチル#100/セロソルブアセテート=50/50(重量比)を添加し、塗装粘度が25秒(フォードカップN

o. 4使用、測定温度20秒)となるように希釈して、クリヤーコート用塗料を調製した。

【0059】

【表3】

	実施例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
アクリル系共重合体 (A)	P-1 100	P-2 100	P-3 100	P-4 100	P-5 100	P-6 100	P-7 100	P-1 100	P-5 100	P-1 100
アクリル系共重合体 (B)	P-11 70	P-11 70	P-11 80	P-12 100	P-13 90	P-12 90	P-12 100	P-13 90	P-13 100	P-11 60
アクリル系共重合体 (C)										P-14 20
モダフロ- <sup>①</sup>	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
B T B A C <sup>②</sup>	1.7	1.7	1.8	2.0	1.9	1.9	2.0	1.9	2.0	1.6
補助	エパン20SE <sup>③</sup>	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-
硬化剤	ジカルEX-212 <sup>④</sup>	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-

【0060】

【表4】

	例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
アクリル系共重合体(A)	P-8	P-8	P-8	P-8	P-9	P-9	P-9	P-9	P-10	P-10	P-10	P-10
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
アクリル系共重合体(B)	P-15	P-16	P-17	P-18	P-15	P-16	P-17	P-18	P-15	P-16	P-17	P-18
	40	400	100	60	30	270	70	40	30	340	80	50
アクリル系共重合体(C)												
モダフロー <sup>⑪</sup>	0.2	0.5	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2	0.5	0.2	0.2	0.2
BTBAC <sup>⑫</sup>	1.4	5.0	2.0	1.6	1.3	3.7	1.7	1.4	1.3	4.4	1.8	1.5
補助 硬化剤	1- $\alpha$ -200SE <sup>⑬</sup>	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-
	7-2-40X-212 <sup>⑭</sup>	-	-	-	5	-	-	5	-	-	5	-

10

20

30

【0061】(表中記載の数字はすべて固形分基準である。)

\*1) モンサント社製、表面調整剤

\*2) 硬化触媒：ベンジルトリブチルアンモニウムクロリド

\*3) 三井東圧化学(株)製、ブチル化メラミン樹脂  
(不揮発分60%)

\*4) ナガセ化成(株)製、ブタンジオールジグリシルエーテル。

【0062】実施例1～10および比較例1～12  
リン酸亜鉛処理された鋼板(30cm×90cm)に自動車用カチオン電着塗料を塗装し、180℃で30分間焼き付けた。さらに、アミノアルキッド樹脂系の中塗り塗料を塗装し、160℃で30分間焼き付けた後塗膜を水研し、乾燥させた。この塗膜上に、まずベースコート塗料(M-1)を乾燥膜厚が15μmとなるように塗装し、5分間放置した後、表3または表4記載のクリヤーコート用塗料を乾燥膜厚が30μmとなるようにウェットオンウェット方式で重ね塗りした。未乾燥の重ね塗り塗膜を室温で15分間放置後、140℃の熱風乾燥機で30分間焼き付けて(耐冷熱クラック性評価用サンプルは120℃×25分間で焼き付け)2コート1ベーク方式による多層塗膜を形成した。得られた多層塗膜の塗膜性能を表5および表6に示した。

【0063】

【表5】

	実 験 例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
耐 候 外 性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
光 沢	97	97	97	96	97	97	96	96	97	97
硬 度	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
耐 酸 性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐 水 性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐 溶 剤 性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐 候 性	91	90	92	80	91	90	92	91	90	91
ノンサンドリコート性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐冷熱クラック性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐擦り傷性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0064】

【表6】

		比 較 例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
性 能 性 能 能	貯 藏 安 定 性	×	○	△	△	×	○	△	△	×	○	×	×
	目 視 外 觀	△	△	△	○	△	△	△	○	×	△	△	△
	光 沢	85	82	80	91	85	82	85	80	75	84	80	82
	硬 度	H	3B	B	HB	H	3B	HB	F	2H	2B	H	H
	耐 擦 性	○	×	△	○	○	×	△	○	○	△	○	○
	耐 水 性	△	△	△	○	△	△	△	○	×	×	○	○
	耐 溶 劑 性	○	×	○	○	○	×	○	○	○	△	○	○
性 能 能	耐 候 性	×	×	△	△	×	×	△	△	×	△	△	△
	ノンサンドリコート性	×	×	○	×	×	×	○	×	×	○	×	×
	耐冷熱クラック性	2	1	2	2	1	2	2	1	1	2	3	3
耐 擦 り 傷 性		△	×	△	○	△	×	△	○	○	×	○	○

【0065】本発明の実施例1～10の熱硬化性被覆組成物は、優れた貯蔵安定性、低温硬化性を持ち、塗膜性能も優れていた。これに対して、本発明が規定する条件を満たさない比較例1～12の熱硬化性被覆組成物は、貯蔵安定性、低温硬化性、塗膜性能ともに低位なものであった。

【0066】

【発明の効果】以上の実施例からも明らかなように、本発明のアクリル系共重合体を含有する熱硬化被覆組成物は、貯蔵安定性、低温硬化性に優れ、さらに、これを用いることによって、塗膜性能、特に耐擦り傷性にも優れた塗膜の提供が可能であり、工業上非常に有益なものである。

フロントページの続き

(51) Int.C1.<sup>6</sup> 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所  
C 0 9 D 133/00 P G F

(72)発明者 岩本 晓生  
愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号  
三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(72)発明者 岩瀬 国男  
愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号  
三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内  
(72)発明者 藤江 忍  
愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号  
三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内